

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

SILVIA ILIJANIĆ

**KARAKTERISTIKE PELOIDNIH SEDIMENATA UVALE
SEGAL NA OTOKU PAGU**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije zaštite okoliša

Zagreb, 2016.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-Petrografskom zavodu Geološkog odsjeka, pod vodstvom prof. dr. sc. Esada Prohića i neposrednim vodstvom dr. sc. Hane Fajković, u sklopu diplomskog studija Geologije, smjer geologija zaštite okoliša, na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Veliko HVALA...

.... **Dr.sc. Hani Fajković** na pomoći pri odabiru teme, savjetima te strpljenju kod mnogobrojnih pitanja tijekom izrade ovog rada, kao i odvajanju svog poslovnog i privatnog vremena, ali i samostalnosti koju mi je omogućila pri donošenju odluka,

... **Prof.dr.sc. Esadu Prohiću** na ukazanom povjerenju prilikom analiza i izrade ovog diplomskog rada,

... **dipl.inž. Štefeci Kampić** na velikoj pomoći u laboratorijskoj analizi i ugodnoj radnoj atmosferi,

... **dipl.inž. Ivanu Nemetu** na poklonjenom vremenu, pristupačnosti i pomoći pri savladavanju instrumenta te velikom strpljenju,

... **dr.sc. Maji Ivanić** na velikoj pomoći i odvojenom vremenu pri mjerenjima, ponovnim mjerenjima i još malo mjerenja,

... **dipl.iur. Mariji Cindro** na susretljivosti i velikom razumijevanju prilikom svih studentskih pitanja i problema,

... mojim prijateljima iz djetinjstva, prvenstveno **Jeleni i Martini**, te novostečenim prijateljima i kolegama koji su mi godine studija učinili lakšima i zabavnijima,

... **Davoru** radi svakodnevne podrške tijekom cijelog studija te potpori i ljubavi u svakom teškom, naizgled bezizlaznom trenutku,

... mojoj obitelji, a posebno **roditeljima** koji su mi omogućili ovo studiranje, na razumijevanju, savjetima i nesebičnoj potpori u svakom trenutku,

...te **Mateu i Klari** na pokušaju, a često i uspjehu, da me odvuku od učenja u svoj dječji svijet.

HVALA!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

SILVIA ILIJANIĆ

KARAKTERISTIKE PELOIDNIH SEDIMENATA UVALE SEGAL NA OTOKU PAGU

Rad je izrađen na Geološkom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb.

Sažetak: U ovom radu analizirani su uzorci peloidnih sedimenata s dvije lokacije iz uvale Segal na otoku Pagu. Na uzorcima je mjereno udio karbonatne komponente Scheiblerovom metodom koji iznosi oko 30% za obje lokacije. Određena je fazna analiza korištenjem difrakcijske tehnike metodom praha (XRD metoda) čime je utvrđeno kako uzorci s obje lokacije sadrže kvarc, kalcit, halit i aragonit te su određeni minerali glina (kaolinit, muskovit/ilit). Određen je pH uzoraka pri čemu smo uvidjeli kako se radi o blago alkalnom sedimentu ($\text{pH} \approx 7,5-8$), a granulometrijski sastav određen metodom laserske difrakcije pokazao je kako udio pjeskovite komponente dominira. Kapacitet ionske izmjene (CEC) iznosi oko 47 mmolekv/100g za prvu lokaciju i 61 mmolekv/100g za drugu, dok je specifična površina (SSA) određivana na uređaju Micromeritics Flow Sorb II 2300, za prvu lokaciju iznosila $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a za drugu lokaciju $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ukupna količina sumpora u sedimentu određivana je Eschka metodom na prvoj lokaciji, pri čemu je utvrđeno oko 2,5% sumpora što je veoma pogodno za uporabu u kozmetične i medicinske svrhe.

Također, određen je ukupni kemijski sastav sedimenta metodom atomske emisijske spektroskopije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES).

Ključne riječi: peloidi, ljekovito blato, Pag, XRD, LDS, SSA, CEC, ICP-AES, Eschka

Rad sadrži: VI+76 stranica, 25 slika, 16 tablica, 52 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Mentor: Prof.dr.sc. Esad Prohić

Neposredni voditelj: dr.sc. Hana Fajković, poslijedoktorand

Ocjenjivači: Esad Prohić, prof.dr.sc

Damir Bucković, izv.prof.dr.sc

Dražan Kurtanjek, v.pred.mr.sc

Datum obrane diplomskog rada: 24. listopad 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

SILVIA ILIJANIĆ

CHARACTERISTICS OF THE PELOID MUD FROM SEGAL BAY OF PAG ISLAND

Thesis completed at the Department of Geology, Faculty of Science Horvatovac 95,
10 000 Zagreb.

Abstract: This paper analyses samples of peloid sediments collected from two locations at the Segal cove on the island of Pag. The samples were analysed for the quantity of the carbonate content, using the Scheibler method, which is approximately 30% on both locations. Phase analysis was determined using the X-ray powder diffraction technique (XRD). The results showed that the samples from both locations contain quartz, calcite, halite, and aragonite. Clay minerals were also determined (kaolinite, muscovite/illite). Measurement of pH of the samples indicated that this was a mild alkaline sediment ($\text{pH} \approx 7,5-8$) and the granulometric composition determined using the laser diffraction method showed that the quantity of sand component is dominant. Cation exchange capacity (CEC) is approximately 47 mmolekv/100g at the first location and 61 mmolekv/100g at the second location, while the specific surface area (SSA) was measured on a Micromeritics Flow Sorb II 2300. It amounted to $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for the first location and $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for the second location. At the first location, the total sulphur content in the sediment was measured using the Eschka method and the result was approximately 2.5%, which is very suitable for cosmetic and medical purposes. Moreover, overall chemical composition of the sediments was measured using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Key words: peloids, medical mud, Pag, XRD, LDS, SSA, CEC, ICP-AES, Eschka method

Thesis contains: VI+76 pages, 25 figures, 16 tables, 52 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102 a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisor: Esad Prohić, PhD, Full Professor

Assistent Supervisor: Hana Fajkovic, PhD, postdoctoral researcher

Reviewers: Esad Prohić, PhD, Full Professor

Damir Bucković, PhD, Associate Professor

Dražen Kurtanjek, PhD, Senior lecturer

Presentation date: October 24, 2016

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA.....	2
3. PELOIDI.....	3
4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	7
4.1. GEOLOGIJA I GEOGRAFIJA OTOKA PAGA.....	8
4.2. TEKTONSKA GRAĐA.....	12
5. UVJETI NASTANKA KARBONATNIH SEDIMENATA	13
5.1. FIZIKALNO-KEMIJSKI UVJETI IZLUČIVANJA KARBONATA.....	16
5.2. BIOLOŠKI PROCESI IZLUČIVANJA KARBONATA	17
6. METODE ISTRAŽIVANJA.....	19
6.1. TERENSKI RAD I PRIKUPLJANJE UZORAKA.....	19
6.2. ODREĐIVANJE GRANULOMETRIJE (LASERSKA DIFRAKCIJA).....	20
6.2.1. Laserski difrakcijski granulometar	22
6.3. KALCIMETRIJA	23
6.4. ODREĐIVANJE pH	24
6.5. FAZNA ANALIZA.....	25
6.5.1. Priprema uzoraka	27
6.6. UKUPNI KEMIJSKI SASTAV UZORKA.....	30
6.6.1. Elementi od važnosti za ljudsko zdravlje	33
6.7. KAPACITET IZMJENE KATIONA.....	35
6.8. SPECIFIČNA POVRŠINA (SSA)	37
6.9. ODREĐIVANJE KOLIČINE SUMPORA U UZORKU	38
7. REZULTATI.....	41
7.1. GRANULOMETRIJSKI SASTAV	41

7.2. KALCIMETRIJA	43
7.3. ODREĐIVANJE PH.....	44
7.4. MINERALNI SASTAV.....	44
7.5. UKUPNI KEMIJSKI SASTAV	49
7.6. UKUPNA SPECIFIČNA POVRŠINA I SPOSOBNOST IZMJENE KATIONA.....	50
7.7. UKUPNA KOLIČINA SUMPORA U UZORKU	50
8. RASPRAVA.....	51
9. ZAKLJUČAK	59
10. LITERATURA	61
POPIS SLIKA.....	65
POPIS TABLICA	67
DODATAK 1.....	68
DODATAK 2.....	70
DODATAK 3	76

1. UVOD

Peloidi su prirodni produkti mineralne vode¹ (slatke ili slane) pomiješane s organskim i anorganskim česticama koji nastaju geološkim i biološkim procesima, a koriste se u terapijske, odnosno medicinske svrhe (Gomes et al., 2013). Poznate su mnoge blagodati ovog sedimenta u svrhu liječenja prvenstveno dermatoloških problema, ali i mnogih gastroenteroloških problema prilikom čega primjena istih može biti oralna ili lokalna (Carretero, 2002). Osim mnogih blagodati, ovakvi sedimenti u sebi mogu sadržavati i brojne karakteristike koje mogu naštetiti našem organizmu, kao što su pregrube, abrazivne, čestice unutar ukupnog sedimenta (poput kvarca) (Ngole et al., 2010) i prealkalni ili prekiseli pH (Matike et al., 2011; Eigbike et al., 2016), dok najveću štetu može prouzročiti prisutnost toksičnih elemenata (Carretero, 2002; Gerencser et al., 2010; Gomes et al., 2013, Komar et al., 2015). Upravo iz tog razloga svaki sediment treba testirati, utvrditi koncentracije elemenata i napraviti što više fizičko-kemijskih studija kako bismo dobili bolji uvid u karakteristike sedimenta te pokušali utvrditi je li pogodan za korištenje i koja je njegova najbolja namjena.



Slika 1. Uvala Segal na otoku Pagu.

Cilj ovog istraživanja bio je analizirati upravo jedan takav sediment s otoka Paga, točnije iz uvale Segal (slika 1), a uzorci su uzeti s dvije lokacije koje su međusobno udaljene 600-tinjak metara. Rađene su brojne fizičke i kemijske analize

¹ Mineralna voda je prirodna voda (izvorska ili podzemna) sa specifičnim kemijskim i fizičkim karakteristikama. Ona u svom sastavu sadrži određene soli i minerale (katione i anione) dobivene otapanjem stijena kroz koje prolazi.

poput: kalcimetrije kako bi se utvrdio udio karbonata, fazne analize da bismo utvrdili mineralni sastav, a prvenstveno minerale glina koji su od posebnog interesa jer peloidima daju brojna ljekovita svojstva, zatim ukupni postotak sumpora Eschka metodom, kao i pH, kapacitet ionske izmjene, specifična površina te ukupni kemijski sastav.

Dobivene rezultate ćemo međusobno usporediti kako bismo dobili približan uvid u potencijalnu ljekovitost ovih nalazišta.

2. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA

Razni peloidi, najčešće vapnenački muljevi (karbonati), laicima poznatiji kao ljekovita blata, spominju se od početka same ljudske vrste. Smatra se da su čak i neki preci današnjeg čovjeka, poput Homo Erectusa i Homo Neandertalensisa koristili smjesu vode i mulja za liječenje raznih kožnih problema. U vrijeme stare Grčke, mulj se koristio kao antiseptik te pomoć u liječenju zmijskih ugriza, a Aristotel i Hipokrat davali su im različita imena te ih klasificirali prema porijeklu. Prva knjiga koja govori o svojstvima muljeva i općenito stijena u medicinske svrhe nazivala se „De Materia Medica“ te je govorila o kemijskim i mineralnim karakteristikama raznih materijala korisnih u farmaciji (Carretero, 2002). Korištenje prirodnih materijala, prvenstveno vapnenačkih muljeva i minerala glina, u liječenju raznih bolesti uvelike je smanjeno razvojem kemijske industrije početkom 20-og stoljeća. Naime, kemijska industrija počela je s razvojem različitih sintetičkih materijala koji su bili dostupniji i jeftiniji te su polako zamjenjivali prirodne materijale. Materijali koji se još i danas koriste u farmaceutskoj industriji su najčešće talk, kaolinit i smektiti, a najčešće su vezani za razne probavne, odnosno gastroenterološke probleme (npr. kao laksativi). Koriste se i kao dermatološki preparati te u kozmetičkoj industriji (puderi, kreme, emulzije) kao oralni ili lokalni pripravci (Gerencser et al., 2010).

Danas se ljekovita blata s raznih lokacija, a prvenstveno s Mrtvog mora, prodaju po veoma visokim cijenama i ponovno dolaze u farmaceutsku industriju (Carretero & Lagay, 2007). Različiti tretmani pomlađivanja, liječenja kožnih bolesti i kostiju, izvode se upravo ovim načinom, odnosno korištenjem ljekovitog blata koji sadrži različite udjele pojedinih minerala glina te mnogo drugih korisnih karakteristika, ovisno o namjeni.

Mnogi autori istražuju blagodati ovog sedimenta ili njihovu štetnost na ljudski organizam. Najpoznatija lokacija čiji se sediment koristi u svrhu liječenja je Mrtvo

more istraživano od mnogih autora (Harari, 2012; Khlaifat et al., 2010, Ma'or et al., 2015). Također, ova istraživanja vršena su i na mnogim drugim lokacijama u svijetu čije podatke možemo usporediti s onima u Hrvatskoj što uvelike pomaže u interpretaciji podataka.

U Hrvatskoj se peloidi i ljejkoviti sedimenti prema Ivanišević i Čepelak (1997) nalaze na više lokacija: Nin, Zblaće, Krk, Poljud pokraj Splita, Sali (Dugi otok), Slano jezero (Dugi otok), Vela Luka (Korčula) i ostalim, a najviše istraženo nalazište je ono u Pirovcu blizu Šibenika (Uvala Makirina). Uvala Makirina istraživana je većinom od strane hrvatskih i slovenskih znanstvenika: Komar et al. (2014), Komar et al. (2015), Mihelčić et al. (2012) i dr. S druge strane, uvala Segal na otoku Pagu nema niti jedan zabilježeni, objavljeni, rad prema kojem bismo mogli izvršiti usporedbu s ranijim istraživanjima.

3. PELOIDI

Prema ranijim istraživanjima peloida, postoje izmjene u samim definicijama i klasifikacijama peloida kroz godine. Gomes et al. (2013) u svom je radu prikupio sve definicije i njihovu evoluciju tijekom 20 i 21. stoljeća. Definicija koja se navodi u uvodu da su peloidi prirodni produkti mineralne vode (slatke ili slane) pomiješane s organskim i anorganskim česticama koji nastaje geološkim i biološkim procesima, a koristi se u terapijske/medicinske svrhe, jedna je od prvih definicija koje su objavljene. Carretero sa suradnicima (2010) piše da je peloid termin koji se koristi za smjesu organskih i anorganskih minerala s morskom i/ili slatkom vodom. Postanak je geološkog ili biološkog podrijetla, često s velikom količinom organske materije (mikroorganizmi, alge, bakterije), sa stalnim izmjenama, odnosno kemijskim i fizičkim promjenama (Gomes et al., 2013).

Sedimentološki gledano (Tucker, 2001) peloidne ubrajamo u vapnenačke materijale, a vapnenci se sastoje od skeletnih i neskeletnih čestica, mikrita i cementa. Skeletne čestice obuhvaćaju skelete organizama čije su ljuštore građene od karbonatnih minerala, a tu ubrajamo:



Slika 2. Prikaz amonita
(Paleontološka zbirka, GPZ).

- Mekušce - školjkaši, puževi i glavonošci (slika 2)
- Ramenonošce
- Koralje
- Bodljikaše - krinoidi i ježinci
- Mahovnjake
- Planktonske i bentičke foraminifere
- Alge - crvene, zelene, žutozelene i modrozelenene /cijanobakterije (koje hvatanjem čestica sedimenta dovode do stvaranja laminiranih sedimenta zvanih stromatolit).

Neskeletne čestice dijele se na obavijena zrna, peloidi, agregirana zrna i intraklaste. Pojam peloida odnosi se na kuglasta, elipsoidna, valjkasta ili vretenasta karbonatna zrna, čija je veličina najčešće između 0,1 i 0,5 mm, no mogu doseći i nekoliko milimetara te takvi vapnenački sedimenti najčešće nemaju nikakvih drugih strukturnih obilježja unutarne građe (Tucker, 2001). Peloidi uključuju i mikritizirana zrna bioklasta, koja su u pravilu više nepravilnog oblika od fekalnih peleta, vapnenačke alge te muljne klase. Peleti su također peloidi, samo je njihovo porijeklo fekalno, a dolazi od različitih organizama, poput rakova, ostrakoda, puževa i drugih. Oni su najčešće pravilnijeg oblika te su bogati organskom materijom. Okoliš njihova nastanka najčešće je neka zaštićena laguna ili plimska ravnica s niskom energijom valova, no talože se i na dubokomorskom dnu (Tucker, 2001).

Peloidi najčešće promatramo u mikroskopskim izbruscima vapnenaca, a oni nastaju litifikacijom vapnenačkog mulja. Vapnenca koji sadrže velike količine peloida, prema Folkovoj klasifikaciji temeljenoj na sastavu, nazivamo pelsparitima (s cementiranim sparitom) ili pelmikritima (s mikritnim matriksom).

Vapnenački mulj najčešće nastaje raspadanjem vapnenačkih algi te erozijom plimne ravnice, ali i raznim procesima bioerozije (kojom organizmi napadaju karbonatna zrna i podlogu), mehaničkim raspadanjem skeletnih čestica pod utjecajem struje i valova te biokemijskim izlučivanjem mulja i razgradnjom organske tvari. Iz takvih muljeva stvaraju se ranije opisani peleti (Tucker, 2001).

Vidimo kako se prema Tuckeru (2001) smatra da su peloidi neskeletna zrna unutar vapnenaca, međutim definicija peloida koji se koristi u medicinske svrhe nema određene granice i volumne udjele pojedinih frakcija i vrstu materijala, već se generalno sastoji od organskih i anorganskih materijala različitog porijekla (uglavnom silikatnog i karbonatnog). Laički se takvi muljevi često nazivaju ljekovitim blatom jer se smatra da neki od njih, nastali u posebnim uvjetima pri visokim temperaturama i

tlakom, uz manjak kisika, imaju ljekovita svojstva, prvenstveno za kožu i kosti, ali preporučuju se i kod bolesti probavnog trakta, nakon operativnog zahvata na reproduktivnim i mokraćnim organima, kod olakšavanja respiratornih bolesti te smanjenja tjelesne otpornosti (Dong, 2012.; Carretero, 2002.) . U ljekovite svrhe takvi se muljevi miješaju s vodom te takvom smjesom prekrivamo tijelo u određenom vremenskom periodu i na određenoj temperaturi, ovisno o svrsi same terapije (Williams, 2007). To omogućava veoma blag i jednoličan prijelaz topline iz peloida u tkivo. Peloidi imaju veliki toplinski kapacitet, a malu toplinsku vodljivost i ubrajaju se u dobar termoterapijski materijal. Prema Carretero (2002) izvršena je podjela peloida s obzirom na njihovo korištenje, pa se tako koriste:

1. Oralno:

- kao gastroenterološki lijekovi, pri čemu najveći utjecaj imaju minerali glina (paligorskit i kaolinit zbog velike specifične površine i apsorpcijskog kapaciteta) na način da štite želučanu i crijevnu sluznicu od toksina, bakterija i virusa
- laksativi pri čemu se najviše koriste Na-smektiti koji potiču proces osmoze, a time i opuštanje mišića
- kao pomoć kod dijareje na način da smanjuju količinu tekućinu ili pospješuju njeno zgušnjavanje prilikom čega se također koristi paligorskit i kaolinit.

2. Lokalno:

- kao dermatološki proizvodi prilikom čega se većinom koristi kaolinit i smektiti jer onemogućuju razvoj bakterija zbog svoje apsorpcijske moći
- kao kozmetički proizvod na isti način kao i dermatološki jer štiti tijelo i njegova meka tekstura pogodna je za korištenje u kremama, emulzijama i puderima
- kao primjesa u lijekovima.

3. Spa tretmani

- Za razne svrhe liječenja kože, pilinge, zaštitu od sunca i slično (geoterapija i peloterapija).

Peloterapija (sinonim: muljna terapija) definira peloide kao prirodne produkte nastale miješanjem morske ili jezerske slane vode s organskim i anorganskim materijalom nastalim biološkom i geološkom aktivnošću. Na taj način, peloidi su

medicinski materijal koji se sastoji od anorganskih čestica (minerala glina, najčešće smektita i kaolinita) koje su sazrijevale u slanoj vodi bogatoj sulfatima, sumporom, kloridima te natrijevim bromidom (Carretero, 2002).

Unatoč čestoj primjeni mineralnih, odnosno ljekovitih blata u medicinske svrhe, postoji mnogo nejasnoća koje se često zanemaruju i stavljaju u drugi plan. Naime, ovakvi sedimenti, s organskim i anorganskim česticama, mogu sadržavati velike količine teških metala koji mogu biti štetni po ljudsko zdravlje (Potpara, 2011; Gerencser et al., 2010). Kako bi se ispitala štetnost ljekovitih blata, koriste se različite fizikalno-kemijske analize te antimikrobne analize na različite, potencijalno opasne, organizme. Često se rade analize na temelju različitih vrsta crva (Gerencser et al., 2010) koji se stavljaju u posebne uvjete u kojima je nastajao sediment i prati se njihov rast i razvoj, odnosno ugibanje. Ukoliko crvi ne preživljavaju u sedimentu, odnosno ne polažu jajašca, to će značiti nisku koncentraciju organske komponente i obratno.

Kako su se razvijale različite definicije peloida, tako se mijenjala i njihova klasifikacija, pa između ostalih imamo:

1. Primarne i sekundarne peloide (Veniale, 1998, preuzeto iz Gomes et al., 2013):
 - primarni peloidi je onaj čiji kruti dio biva prenesen vodom u suspenziji i istaložen u mineralnoj vodi
 - sekundarni peloid je onaj čija je tekuća faza različitog podrijetla od krute faze.
2. Filo-peloide organo-peloide i sulfo-peloide (Pozo et al., 2009; preuzeto iz Gomes et al.)
 - Filo-peloidi su oni u kojima su filosilikati glavni sastojak
 - Organo-peloidi u kojima je glavni sastojak organska tvar
 - Sulfo-peloidi u kojima je prirodni sumpor ili sulfidi/sulfati glavni sastojak.
3. Medicinski i kozmetički peloidi (Gomes et al., 2013)
 - Medicinski peloidi su oni koji su istraženi od laboratorija i osoba čije područje rada je medicinska hidrologija i fizioterapija, a koji određuju dozvoljene količine određenih sastojaka u medicinske svrhe

- Kozmetički peloidi su oni koji imaju određene kozmetičke koristi prepoznate od laboratorija koji se bave dermatološkim problemima.

Važno je napomenuti da su peloidi „živi sistem“ u stalnim promjenama (Gomes et al., 2013). Njihov terapijski učinak ne dobiva se samo od originalnih sastojaka (krute i tekuće faze), nego i teksturnih, fizikalno-kemijskih i bioloških promjena koji se dešavaju tijekom procesa miješanja i promjena unutar samog sedimenta.

4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja bio je određivanje karakteristika i usporedba peloidnih sedimenata s dviju lokacija iz uvale Segal na otoku Pagu, a koje do sad još nisu istraživane. Uvala Segal nalazi se na jugozapadnom dijelu otoka Paga, oko 250 metara sjeverozapadno od naselja Povljana, od kojeg je dijeli kratki pojas borove šume, dok je od strane mora dijeli kratki pojas plaže Dubrovnik. Uzorci su uzimani s opisane lokacije (u daljnjem tekstu SP1) i s lokacije lokacije koje se nalazi 600-tinjak metara sjeverozapadnije (u daljnjem tekstu SP2), također uz samu obalu (slika 3).



Slika 3. Prikaz lokacija SP1 i SP2 (Satelitski snimak; Google Earth).

Geološki gledano, SP1 i SP2 prekriveni su kvartarnim sedimentima koji se nalaze na gornjokrednim vapnencima. Obje lokacije odvojene su kratkom linijom obale od samog mora, što je kod SP1 oko 25 metara, a kod SP2 desetak metara. Tektonski gledano, nalaze se na antiklinali koja se proteže kroz najstarije, cenomanske vapnence, a koja jugoistočno prelazi u pašku sinklinalu u eocenskim foraminiferskim vapnencima (Sokač et al., 1976).

4.1. GEOLOGIJA I GEOGRAFIJA OTOKA PAGA

Otok Pag pripada kvarnerskoj skupini otoka te svojim pružanjem sjeverozapad-jugoistok prati pružanje Dinarida u duljini od 58,25km, dok mu širina varira između 2 i 10km. Omeđen je Velebitskim kanalom i Velebitom na istoku koji pak prirodno odvaja Pag od kontinentalnog dijela Hrvatske (Faričić, 2003), dok zapad djelomično gleda na otvoreno more, a djelomično na otoke Maun, Olib i Vir. Jedan je od najvećih hrvatskih otoka (peti po veličini nakon Cresa, Krka, Brača i Hvara) površine 284,18 km² (Duplančić Leder et al., 2004.), a s pripadajućim otocima (Maun 8,50 km², Škrda 2,05 km², Veli i Mali Sikavac 0,29 km², Veli i Mali Brušnjak 0,22 km²) i hridima (Šestakovci, Maletinac, Veli i Mali Maškalić, Triget, Mišnjak, Žigljen, Zakućenica, Lukar i dr.) ukupna površina je oko 295,26 km² (Magaš, 2000; Duplančić Leder et al., 2004). Također, otok Pag ima najdulju obalnu crtu koja iznosi 302,47 km te je najrazvedenijih hrvatskih otoka. Najviši vrh je Sv. Vid, 348m, a jedna od najuočljivijih karakteristika otoka je njegova ogoljenost, naročito na istočnoj strani otoka, na koju je prvenstveno utjecala prirodno-geografska osnova, odnosno krški reljef i vjetar (uglavnom bura) (Faričić, 2003), kao i nanosi soli iz Velebitskog kanala.

Geomorfološki gledano, otok Pag pripada Ravnim kotarima od kojih je odvojen nedavnim geološkim procesima, a prema suvremenoj teritorijalnoj podijeli Hrvatske iz 1997.godine, otok Pag podijeljen je između Ličko-senjske i Zadarske županije. Geološka građa otoka Paga je relativno jednostavna. Sastoji se pretežno od karbonata gornjokredne i paleogenske starosti (Sokač et al., 1976), a u manjem dijelu od paleogenskog fliša i kvartarnih sedimenata.

Najstarije naslage pronađene na otoku Pagu su gornjokredni, odnosno cenomansko-turonski vapnenci (K₂^{1,2}) u jezgrama antiklinala (slika 4). Naslage ove starosti, prema Sokač (1976), zastupljene su bioakumuliranim vapnencima (svijetlo smeđe do sive boje), biokalkarenitima i kalcilutitima uz koje su još razvijene grebenske breče koje ukazuju na plitkovodnu turbulentnu sredinu sedimentacije s

rudistnim pseudogrebenima. Starost je dokazana ihtiosarkolitima (rudisti), vapnenačkim algama i dr. (Sokač et al., 1976), čime je cenomansko-turonski kompleks odvojen od senona. Povoljni geološki uvjeti omogućili su bujan život, a među organizmima, osim već ranije spomenutih, dominiraju školjkaši, pretežno već spomenuti rudisti (hondrodonti, ihtiosarkoliti, neokaprine, hipuriti i radioliti) te heterogena fosilna zajednica koja osim vapnenačkih algi uključuje i hidrozoe. Sedimentacija je osim u blizini grebena u području mlata valova i jačeg strujanja, vršena i u plitkoj, mirnoj sredini.

Gornju kredu čine i vapnenci turona i senona ($K_2^{2,3}$) koje nalazimo sjeverno od grada Lun, u krilima antiklinala. Vapnenci turon-senon starosti sastoje se od svijetlosivih i bijelih, mjestimično crvenkastih i sivosmeđih uslojenih vapnenaca. Ovi sedimenti su također bogati rudistima, foraminiferama, globotruncanama i globigerinama (Mamužić & Milan, 1966).

Gornja kreda završava vapnencima senonske starosti (K_2^3) koji su rasprostranjeni gotovo po cijelom otoku. Na velikom dijelu prostora, ovi sedimenti su prekriveni mlađim, tercijarnim, naslagama. Uz malobrojne i slabo provodne mikroforaminifere, sadrže bogatu faunu rudista, radiolita i hippurita, karakterističnu za donji senon. Litološki gledano senon je uglavnom zastupljen uslojenim, svijetlo-sivim do smeđim, vapnencima, a na mjestima vapnenačkim dolomitima i dolomitima u obliku tankih leća (Sokač et al., 1976).

Krajem senona dolazi do izdizanja i kratkotrajne kopnene faze označene stvaranjem boksita (Mamužić & Sokač, 1973). Pojavljuju se u raspucanim podinskim vapnencima u obliku džepastih, cjevastih, koritastih i bunarskim ispunjenjima (Šinkovec & Sokač, 1981), a širina rudnog tijela ne prelazi 10m, dok dužina varira od 20 do 50m (Mamužić & Sokač, 1973). Postgenetskim procesima, djelovanjem tektonike i erozije, ležišta su dospjela na površinu ili u njenu blizinu (Šinkovec i Sokač, 1981).

Nakon kraćeg razdoblja regresije započete u gornjoj kredi, u donjem i srednjem eocenu ($E_{1,2}$) dolazi do transgresije obilježene taloženjem foraminiferskih vapnenaca. Naslage eocena nalazimo u središnjem dijelu otoka i protežu se prema jugu te na njegovoj zapadnoj strani. Grade jezgru sinklinale koja je djelomično prekrivena kvartarnim naslagama i sadrže mnogobrojne vrste mikrofosila prvenstveno milliolide, alveoline i numulite, te makrofosile poput ježinaca i oštriga. Prema mikrofosilnom sadržaju razlikujemo i različite vrste vapnenaca, tako najstariji

eocen započinje miliolidnim vapnencima na koje se zatim nastavljaju alveolinski, a potom numulitni vapnenci (Sokač et al., 1976). Taloženi su u toplom, plitkom moru, a njihova ukupna debljina iznosi oko 250 metara.

Na foraminiferske vapnence se kontinuirano nastavljaju klastične naslage, odnosno lapori, pješčenjaci i vapnenci srednjeg i gornjeg eocena ($E_{2,3}$), koje zovemo flišem. Izgrađuju jezgu paleogenskih sinklinala i ukazuju na produbljivanje bazena. Na produbljivanje ukazuje i pojava malih bentičkih i planktonskih foraminifera (Mamužić & Sokač, 1973). Na pojedinim predjelima otoka Paga, između foraminiferskih vapnenaca, odnosno numulitnih vapnenaca, te lapora i pješčenjaka, pronalazimo prijelazne naslage okarakterizirane laporovitim vapnencima s glaukonitom i naglim osiromašenjem foraminiferama, u kojima nalazimo globigerinsko-globorotalijsku faunu koja ukazuje na produbljivanje (Majcen i Korolija, 1973). Naslage su taložene u marinskoj sredini, ispod valne baze, a debljina je oko 100 metara (Mamužić & Sokač, 1973). Gledajući današnju geološku kartu, fliš uočavamo tek mjestimično jer je uglavnom prekriven debelim naslagama kvartara.

Krajem eocena dolazi do tektonskih pokreta u okviru pirinejske orogenetske faze, pa se formiraju uspravne do malo nagnute bore, stvaraju se uže depresije, u koje se kasnije talože mlađe neogenske naslage (Mamužić & Sokač, 1973). Do kraja paleogena, eocensko-oligocenski sedimenti ($Pg_{2,3}$) građeni su uglavnom od vapnenačkih breča, jurske do eocenske starosti.

Vrlo zanimljiv i prilično rijedak miocen-pliocen kompleks neogena (M, PI) može se naći na Pagu na dva lokaliteta: kod Kolana i Crnike. Prema Mamužić i Sokač (1973) pretežno su to glinoviti ili pjeskoviti lapori s vapnenim konkrecijama i ugljenom. Debljina ovih sedimenata je utvrđena bušenjem i iznosi 143,60 metara.

Kvartarne naslage uglavnom su predstavljene diluvijalnim i aluvijalnim pleistocenskim naslagama. Deluvijalni sedimenti zastupljeni su sitnozrnatim, slabo sortiranim, pjeskovitim šljuncima s visokim udjelom kalcita te nanosima krednih i eocenskih vapnenaca s vapnenim vezivom (Mamužić i Sokač, 1973). Čestice su uglavnom od karbonatnih stijena u neposrednoj blizini (Sokač et al., 1976). Aluvijalne tvorevine razvijene su u morfološki najnižim dijelovima terena i vezane uz riječne tokove. Uglavnom se sastoji od šljunaka, pijesaka i muljevitih naplavina u čijem sastavu se nalaze fragmenti stijena okolnog područja (Sokač et al., 1976). Debeli nanosi pleistocenskih pijesaka na sjeverozapadnoj strani Paškog zaljeva ukazuju na

4.2. TEKTONSKA GRAĐA

Tektonski gledano, otok Pag pripada jedinici Ravni kotari, a predstavlja kredno-paleogensko borano područje. Odlikuje se blagim do blago nagnutim ili uspravnim borama dinarskog smjera pružanja (SZ-JI) sa sekundarno boranim krilima. U krilima bora pronalazimo strme do blago nagnute rasjede.

Na sjevernom dijelu otok Pag se sastoji od dvije kredne antiklinale: Caska i Novalja, između kojih je šira potonula paleogenska sinklinala. Caska antiklinala izgrađena je od rudistnih vapnenaca senona, tjeme joj je sekundarno borano, os uspravna, a prema Mamužić i Sokač (1973): „Prema jugoistoku tone pod foraminiferske vapnence i klastične naslage paleogena“. U predjelu klastičnih paleogenskih naslaga formira se uspravna paleogenska sinklinala, a ona je ogranak potonule sinklinale Pag-Novalja. Antiklinala Novalja je uspravna sa sekundarno boranim tjemenom, čija os tone prema sjeverozapadu. Cenomansko-turonski vapnenci od kojih je antiklinala izgrađena, ispresijecana je uzdužnim i poprečnim rasjedima. Na tektonsku aktivnost i u mlađem tercijaru ukazuje depresija s neogenskim naslagama. Na sjeveroistočnom pojasu otoka, s cenomanskim naslagama u jezgri i presječena mrežom dijagonalnih rasjeda smjera sjeverozapad-jugoistok, nalazi se antiklinala Grabovac. Na južnom dijelu otoka dominira Paška sinklinala s horizontalnom osi, koja se sjeverozapadno od Paga, spuštanjem antiklinalne strukture, razvijene u sjeveroistočnom pojasu otoka, naglo proširuje i veže sa sinklinalom Paških vrata. Jugoizapadno od Paške sinklinale razvijena je borana kreda s antiklinalnom formom od rta Košljun na sjeverozapad (Mamužić i Sokač, 1973). Prema Sokač et al. (1976): „Od Grba i Poveljane na jugoistoku borana kreda diferencira se u izrazitije sinklinale i antiklinale, od kojih ove posljednje prema jugoistoku postepeno tonu, te se Paška sinklinala povezuje sa sinklinalom V.Blato i Poveljana u prostranu sinklinalu jugoistočnog područja“.

5. UVJETI NASTANKA KARBONATNIH SEDIMENATA

Sedimenti često imaju visoki udio karbonatne komponente čiji se postotak utvrđuje kalcimetrijom, a potrebno je poznavati i uvjete u kojima oni nastaju te faktore koji pospješuju njihovu sedimentaciju.

Razred karbonata dijeli se po Međunarodnoj mineraloškoj asocijaciji (Bermanec, 1999.) na šest tipova, a sama podjela je izvršena prema stehiometriji, odnosno prema omjeru kationa i aniona te prema dodatnim anionima na:

1. karbonate tipa AXO_3
2. karbonate tipa $AB(XO_3)_2$
3. karbonate tipa $A_2B_2(XO_3)_3$
4. kisele karbonate
5. karbonate s vodom
6. karbonate s dodatnim anionima.

Najčešći karbonatni minerali su kalcit ($CaCO_3$) i aragonit ($CaCO_3$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$), magnezit ($MgCO_3$), siderit ($FeCO_3$), a oni pripadaju takozvanim romboedrijskim karbonatima jer dolaze u kristalnom razredu $\bar{3} \frac{2}{m}$ (grupa kalcita, odnosno AXO_3 razred karbonata) te kristalnom razredu $\bar{3}$ (grupa dolomita, odnosno $AB(XO_3)_2$ razred karbonata).

Karbonata, pretežno vapnenaca, ima svuda u svijetu i u svim geoloških razdobljima, a općenito gledano njihove velike količine se povezuju uz razdoblja povećane globalne razine mora. Iako mogu nastajati u svim predjelima svijeta jer organizmi karbonatnog skeleta žive posvuda, najčešće njihovo taloženje ovisi o temperaturi, salinitetu, dubini vode i sedimentaciji terigenih siliciklastita, pa je produkcija najveća u tropsko-suptropskom prostoru, približno 30° sjeverno i južno od ekvatora. Karbonatni taložni okoliši i facijesi dijele se na (Tucker, 2001):

- Ne-marinske karbonatne sedimente
 - Jezerski vapnenci
 - Terestrički vapnenci
 - Špiljski vapnenci

- Kalkrete ili kaliče
- Marinske karbonatne sedimente
 - Karbonatne platforme
 - Karbonatne rampe
 - Epikontinentalne platforme
 - Izolirane platforme
 - Potopljene platforme
- Karbonati plimno-natplimnog okoliša
- Lagunski vapnenci
- Karbonatna pješćana tijela plimno-potplimnog okoliša
- Grebeni i karbonatne građevine
- Pretaloženi dubokovodni vapnenci

Postanak karbonatnog mulja, taloga, odnosno karbonatnih stijena (mikrita), predmet je brojnih znanstvenih rasprava zbog različitih tumačenja nastanka. Bitno je napomenuti da je poligenetskog podrijetla (Tišljar, 2001), a o tome kakav će sediment nastati ovisi o faktorima u okolišu (Tucker, 2001; Tišljar, 2001).

Glavni faktori o kojima ovisi taloženje karbonata objašnjeni su prema Tišljar (2001):

Tektonika koja je često glavni faktor u održavanju sustava karbonatne platforme supsidencijom i sinsedimentacijskom aktivnošću, a geotektonika ima odlučujuću ulogu pri tvorbi različitih tipova karbonatnih platformi („Tvornice karbonata“).

Topografija zaleđa koja je veoma bitna jer o njoj ovisi hoće li se u marinskom prostoru taložiti isključivo karbonati ili će biti donosa siliciklastičnog sedimenta

Subsidencija koju teško prepoznavamo, ali se njen utjecaj vidi na promatranju slijeda karbonatnih naslaga; može uzrokovati neprestano plitkomorsko taloženje (npr. slijeganje je jednako količini taloženog materijala).

Globalno stanje morske razine koje se može promijeniti zbog više razloga, npr. otapanja ledenjaka (promjena klime), izdizanja hrptova ili izlivanja velike količine magme kao i riftovanjem. Ako je taloženje brže od subsidencije, dolazi do relativnog pada morske razine, odnosno oplicavanja što dovodi do smanjene karbonatne produkcije zbog sužavanja prostora te se sedimentacija vrši samo na

karbonatnom šelfu i rubu karbonatne platforme. Obratno, ako je taloženje manje od subsidencije nastaje učinak dizanja morske razine, tj. produbljivanja, čime se na velikom prostoru uspostavljaju uvjeti pogodni za taloženje karbonata.

Klima, odnosno temperatura kao njen glavni faktor koji utječe na nastanak karbonata, također je veoma bitna iz razloga što su potrebne točno određene temperature kako bi nastao određeni mineral (kalcit, aragonit), a i mnogi organizmi s vapnenačkim skeletom za bujan život trebaju toplu vodu. Zbog toga se većina karbonatnih sedimenata nalazi u tropsko-suptropskom pojasu.

Faktori koji omogućuju i pospješuju tvorbu karbonata, također objašnjeni prema Tišljar (2001):

Dubina mora je bitna prvenstveno radi organizama koji vrše procese fotosinteze kojima je za rast i razvoj potrebna svjetlost te je najpogodnije područje 10-15 metara ispod razine mora. Donja granica eufotičke zone koja se smatra ravnotežom između nastalog i potrošenog kisika može varirati između 50-120 metara. Također, dubina vode utječe tako da stupanj zasićenosti Ca-hidrogenkarbonatom pada s povećanjem dubine vode što dovodi do smanjene produkcije karbonata

- Plitka (topla) mora mogu biti prezasićena s $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ što dovodi do visoke produkcije karbonata, a najpovoljniji je plitki dio fotičke zone (manje od 10 m dubine)
- Dublji dijelovi mora i oceana su zasićeni ili podzasićeni s $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, pa je otežana produkcija karbonata te su u dubljevodnom pelagičkom okolišu (preko 50-100 m) karbonatni sedimenti uglavnom sastavljeni od vapnenačkih skeleta planktonskih organizma

Prozirnost vode čimbenik je o kojem ovisi dubina prodiranja svjetlosti te na taj način utječe na organizme koji tvore svoj skelet od karbonata kao i one koji koriste svjetlost za fotosintezu. Do zamućenja često dolazi i zbog suspendiranja gline donesene s kopna rijekama, ali i podizanja vapnenačkog mulja prilikom oluja ili djelatnošću većih organizama, primjerice riba.

Temperatura je najvažniji čimbenik karbonatne produkcije jer kontrolira skupine organizama koji izgrađuju skelet od karbonata. Općenito, što je temperatura više, moguća je bolja produkcija karbonata, a sama je zavisna o geografskoj širini

kako je već ranije navedeno. Karbonatne platforme najbolje se razvijaju pri temperaturi 18-25 °C.

Najveća biogena produkcija je u vodama normalnog **saliniteta** (koji iznosi 30-35), a postoji i veliki broj organizama koji podnose samo uski raspon njegove promjene. Zato nagle promjene saliniteta loše utječu na produkciju karbonata.

Obilje hranjivih tvari u vodama nije pozitivno za karbonatnu produkciju iako su hranjive tvari potrebne za rast i razvoj. Ukoliko ima previše hranjivih tvari dolazi do razvoja mesnatih algi i spužvi te mekanih koralja, a ne grebenotvornih organizama čijim se rastom stvara karbonatna rešetka kao i razvoj planktona koji smanjuju prozirnost vode. Osim toga, razvijaju se i organizmi koji povećavaju bioeroziju koja ne pogoduje karbonatnim platformama.

Vrsta podloge pridonosi razvoju određenih organizama, ovisno o njihovim zahtjevima, pa tako o podlozi ovisi i razvoj karbonata na dnu.

5.1. FIZIKALNO-KEMIJSKI UVJETI IZLUČIVANJA KARBONATA

Dolomit rijetko nastaje izlučivanjem iz neke otopine, morske ili slatke, međutim, na taj način nastaju kalcit i aragonit. O tome koji od ova dva varijeteta će nastati iz otopine koja sadrži Ca-hidrogenkarbonat, prije svega ovisi o molarnom odnosu Mg/Ca (tablica 1), ali i o salinitetu otopine.

Izlučivanje kalcita vezano je za sustave površinskih slatkih, te potpovršinskih slatkih i miješanih fluida (morskih), pa sve do hipersalinih otopina u kojima je molarni odnos Mg/Ca <3, a salinitet varira od 0,35 do 300. Kalcit i niskomagnezijski kalcit izlučuju se u slatkovodnim jezerima i rijekama gdje je temperature oko 20°C, a odnos Mg/Ca <1.

Ako je molarni odnos Mg/Ca >1, u morskoj vodi, odnosno iznosi 5,26 taloži se aragonit ako je prekoračena konstanta produkta topljivosti što je moguće u plitkim i toplim, ali ne i hladnim morima. U istim uvjetima saliniteta, ali na nižoj temperaturi, odnosno većoj dubini, izlučivat će se kalcit i niskomagnezijski kalcit. Izlučivanje aragonita i Mg-kalcita dešava se i u hipersalnim sabkhama u kojima je molarni odnos Mg/Ca >5 uz salinitet od ~30 do 350, a koje zadovoljavaju faktor temperature. Osim temperature, saliniteta i molarnog odnosa Mg/Ca, na izlučivanje aragonita i kalcita bitan utjecaj imaju kationi i anioni koji mogu spriječiti izlučivanje nekog minerala, pa tako Mg, Cu, Zn, Ni i Mn sprječavaju izlučivanje kalcita.

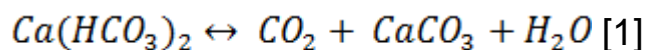
Tablica 1. Fizikalni i kemijski uvjeti izlučivanja karbonata.

	ARAGONIT	KALCIT
Odnos Mg/Ca	Visok Mg/Ca >1	Nizak (ili odsustvo Mg) Mg/Ca <1
Temperatura	20-30 °C	~10 °C
Ph	Povišen	Niži, ali ne <7,8
Prisutnost iona koji pospješuju izlučivanje	Sr, Mg, Ba, Pb i organske komponente	SO ₄ ²⁻ , NaCO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ i organskih spojeva (Ca-citrati i Na-malonati)

5.2. BIOLOŠKI PROCESI IZLUČIVANJA KARBONATA

Prema brojnim istraživanjima (Tišljara, 2001) više od 90% karbonata nastaje biološkim ili biokemijskim procesima u marinskom okolišu. Rast i razvoj organizama čiji su životni procesi, prvenstveno fotosinteza te gradnja skeleta i ljuštura, vezani uz Ca-hidrogenkarbonat i Ca-karbonat, određuju raspored i pojavljivanje karbonata unutar svjetskih mora. Također, sam rast organizama ovisi o faktorima poput temperature, saliniteta, klime i koncentracije morske vode, a različiti organizmi imaju sklonost izgradnje ljuštura iz jednog od tri minerala ovisno o ekološkim uvjetima: aragonita, kalcita i niskomagnezijskog kalcita. Mnoga taksonomska stabla koriste ili kalcit ili aragonit, ali neki mogu i kombinirati ova dva minerala.

Proces stvaranja i izlučivanja karbonatnih čestica, odnosno minerala, koji su potaknuti biološkom i biokemijskom djelatnošću naziva se biomineralizacija. Ona je prema Tišljaru (2001) uzrokovana reakcijama između popratnih produkata metabolizma fotosintetskih organizama i iona sadržanih u vodi (morskoj ili slatkoj). Pri tome je kristalni habitus isti kao i kod anorganski izlučenih karbonatnih minerala, što otežava određivanje njihova postanka u sedimentu. Osim što određeni organizmi svoje skelete izgrađuju biomineralizacijskim procesima, mnoge biljke, alge i morske trave, svojim fotosintetskim procesima izazivaju biomineralizaciju. Za svoje fotosintetske i bakteriološke reakcije, biljke trebaju CO₂, a ukoliko ga nema dovoljno u vodi koriste Ca-hidrogenkarbonat i time izlučuju CaCO₃ (jednadžba 1).



Prema ovome uviđamo kako do izdvajanja karbonata dolazi ako se iz hidrogenkarbonata odstranjuje CO_2 ili voda, a to se može dešavati već navedenim fotosintetski i bakteriološkim procesima, zagrijavanjem vode, povišenjem tlaka u atmosferi, raspršenjem vode prilikom mehaničkog djelovanja valova te evaporacijom (kojom se ujedno i povećava koncentracija Ca hidrogenkarbonata i pospješuje izlučivanje kalcita i aragonita). pH u ovim situacijama mora biti iznad 7,8, zato i sulfatne bakterije pospješuju izlučivanje karbonata jer otpuštaju spojeve (npr. H_2S) koji podiže alkalitet.

Nakon procesa taloženja dolazi do dijageneze. Dijageneza podrazumijeva sve mehaničke i kemijske procese koji se zbivaju u sedimentima od njegova taloženja, pa do metamorfoze iz sedimentnih u metamorfne stijene. Najvažniji proces dijageneze je litifikacija pri čemu od rahlih, nevezanih sedimenata nastaju čvrste stijene-vapnenci, dolomitični vapnenci i dolomiti. Uza sve prikazane rezultate, postanak karbonatnih sedimenata još uvijek nije u potpunosti razjašnjen te se i dalje istražuje (Tišljar, 2001).

6. METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom radu korišteno je nekoliko metoda kojima je pokušano determinirati sastav sedimenta te njegove fizikalno-kemijske karakteristike. Utvrdili smo udjele karbonatnih komponenti kalcimetrijom s obje lokacije te s različitih dubina uzorkovanja. Nadalje, faznom analizom XRD-om odredili smo udjele pojedinih komponenti (minerala) te minerale glina sadržane u uzorcima. Odnos čestica unutar uzorkovanog sedimenta, odnosno granulometrijski sastav, određen je laserskim difraktometrom (LDS), a pH pH-metrom na uzorcima s obje lokacije i s različitih dubina. Također, određena je i specifična površina i kapacitet izmjene kationa te je napravljena ukupna kemijska analiza (pseudototal) pomoću atomske emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES). Za kraj su sve metode i analize s obje lokacije međusobno uspoređene i izveden je zaključak iz dobivenih rezultata.

6.1. TERENSKI RAD I PRIKUPLJANJE UZORAKA

Uzorci su prikupljeni tokom ljeta 2015. godine na području otoka Paga (Povljana) na više različitih pozicija samog područja istraživanja (SP1 i SP2) te u svibnju 2016. na zapadnoj i sjeverozapadnoj strani te centralnom dijelu SP1. Za vrijeme više razine mora, dio ovog područja poplavljen je morskom vodom, dok u sušnijem dijelu godine uglavnom nema dotoka slane vode. U 2016. uzorkovano je nekoliko gornjih centimetara sedimenta, pri čemu je uočena sivkasta boja površinskog, oksidiranog, dijela sedimenta i izrazito crna boja dubljeg dijela (slika 5).



Slika 5. Prikaz sedimenta na mjestu uzorkovanja (oksidirana površina).

Također, sam sediment, na mjestu stvaranja je izrazito jakog, neugodnog mirisa, što upućuje na veliku količinu sumpora, odnosno raspadanje organske tvari. U neposrednoj blizini samog nalazišta i istraživanog područja pronađeni su uzorci vapnenaca (gornjokredni i eocenski), pa možemo pretpostaviti da ćemo imati veći udio karbonatnog sedimenta u samim peloidima, kao i karbonatne minerale.

6.2. ODREĐIVANJE GRANULOMETRIJE (LASERSKA DIFRAKCIJA)

Sastav našeg uzorka uglavnom će ovisiti o geologiji samog područja i okolice, te o trošenju i dijagenezi. Analiza veličine čestica sedimenta može se vršiti prema nekoliko podjela. Uglavnom se određuje prema Atterbergu (tablica 2) gdje je granica između gline i silta na 2 mikrona ili prema Udden i Wentworthu (tablica 3) gdje je granica gline i silta na 4 mikrona. Rezultati se prikazuju pomoću trokomponentnih dijagrama koji koriste udio pojedinih frakcija, te histograma i kumulativnih frekvencijskih krivulja koje u svom prikazu koriste *phi* jedinice. *Phi* jedinice dobivamo logaritamskom transformacijom Udden- Wentworthovom mjerila, a njihov odnos prikazan je jednadžbom: $\phi = -\log_2 d$, pri čemu je d veličina čestica/zrna u milimetrima (Tucker, 2001). Histogrami i frekvencijske krivulje prikazuju učestalost zrna unutar svake klase, čime dobivamo neposrednu sliku raspodjele veličine zrna, ukazujući na unimodalnu ili bimodalnu raspodjelu. Kumulativna frekvencijska krivulja prikazuje postotne vrijednosti frekvencija zrna krupnozrnatijih od neke određene vrijednosti. Možemo računati i srednju veličinu zrna koja predstavlja prosječnu vrijednost uzimanja u obzir veličine zrna na 16-om, 50-om i 84-om percentilu. Sortiranost je

Tablica 2. Veličina čestica tla prema Atterbergu (Tucker, 2008).

Kamen	>20 mm
Šljunak	20 – 2 mm
Krupni pijesak	2 – 0,2 mm
Sitni pijesak	0,2 – 0,02 mm
Prah	0,02 – 0,002 mm
Glina	< 0,002mm

mjera standardne devijacije, tj. širina raspodjele zrna i temelji se na formuli Folka i Warda (1957), a raspodjela sortiranosti prikazana je u tablici 4.

Analize su obavljene na uzorcima s lokacija: SP1 i SP2 pri čemu je uzorkovan površinski sediment, te lokaciji SP1 na dubini od cca 10-15 cm (SP1 dno-na predjelu koji je obrastao biljem). Za potrebe granulometrijske analize laserskim difrakcijskim granulometrom uzorci su prethodno usitnjeni (bulk), te raspršeni u suspenziju i miješani magnetnom miješalicom

na Beckman Coulter LS 13 320 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer) na Institutu Ruđer Bošković (slika 6).



Slika 6. Laserski difrakcijski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320); Institut Ruđer Bošković.

Tablica 3. Mjerilo veličine zrna sedimenta i sedimentnih stijena prema Uddenu i Wentworthu (Tucker, 2008).

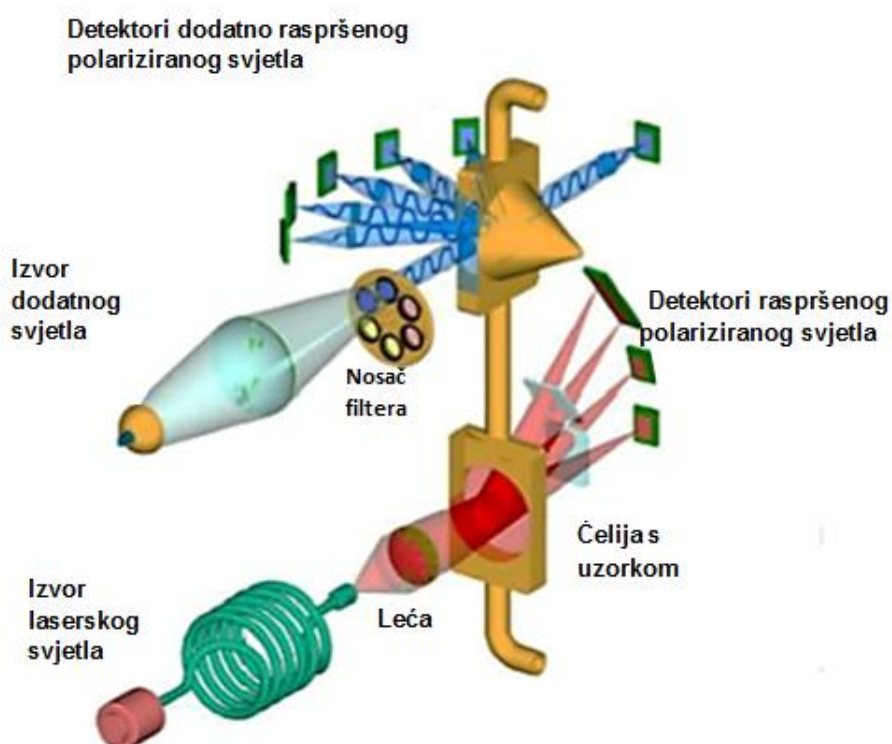
Duljina (mm)		Klasa	Naziv sedimenta/stijene
ϕ		veliki blok	megakonglomerat
4096 — 12	vk	blok	šljunak konglomerat
2048 — 11	k		
1024 — 10	sr		
512 — 9	s		
256 — 8	k	oblutak	
128 — 7	s		
64 — 6	vk	valutica	
32 — 5	k		
16 — 4	sr		
8 — 3	s		
4 — 2		granula	
2 — 1	vk	pijesak	pijesak
1 — 0	k		pješčenjak
0.50 — 1	sr		
0.25 — 2	s		
0.125 — 3	vs	prah (silt)	prah (silt)
0.063 — 4	k		
0.031 — 5	sr		
0.015 — 6	s		
0.008 — 7	vs	glinjak	glinjak
0.004 — 8			

Tablica 4. Prikaz sortiranoosti prema Folku i Wardu (Tucker, 2008).

< 0,35	Vrlo dobro sortirano
0,35 - 0,50	Dobro sortirano
0,50 - 0,71	Umjereno dobro sortirano
0,71 – 1,00	Umjereno sortirano
1,00 – 2,00	Slabo sortirano
> 2,00	Vrlo slabo sortirano

6.2.1. Laserski difrakcijski granulometar

Laserski difrakcijski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer)) je uređaj koji mjeri veličinu čestica u suspenziji ili praškastom uzorku pomoću laserskog zračenja, odnosno paralelnog snopa monokromatskih rendgenskih zraka i raspršenja svjetla na pojedinim česticama. Mjerenje se temelji na raspršenju svjetlosti, odnosno analizi strukture koja pri njemu nastaje kada čestice različitih veličina obasjamo svjetlosnim snopom (slika 7). Intenzitet raspršene svjetlosti na čestici je funkcija veličine čestica, indeksa refrakcije čestica, srednjeg indeksa refrakcije, valne duljine, polarizacije i kuta raspršenja, dok intenzitet ovisi o koncentraciji čestica i interakciji čestica-čestica. Koncentracija uzorka mora biti adekvatno ugođena kako bi raspršenje bilo dovoljno da bi se moglo provesti mjerenje, ali ne previše da ne dođe do zagušenja detekcijskog sustava. Samo raspršenje opisuje se Rayleightovim zakonom koji definira intenzitet raspršenja svjetlosti, gdje je intenzitet raspršenja svjetlosti obrnuto proporcionalan četvrtoj potenciji valne duljine. U samom uređaju postoji 126 detektora koji su raspoređeni pod kutom od 35 stupnjeva u odnosu na uzorak. Da bi svjetlo došlo do detektora, mora proći kroz leću, pri čemu se dio svjetlosti koji nije naišao na čestice fokusira u jednu točku, a difraktirana svjetlost tvori prstenastu strukturu (Missouri State University, 2008).

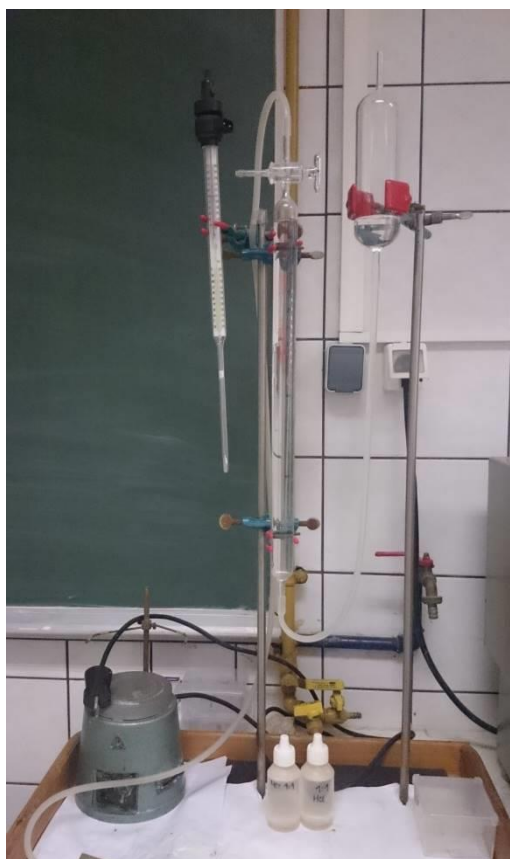


Slika 7. Shematski prikaz rada laserskog granulometra

(http://oewri.missouristate.edu/assets/oewri/particle_sizer_r01_final_.pdf).

Rezultati koje dobivamo su maseni udjeli pojedinih veličina čestica u rasponu od 0,04 do 2000 μm , uz mogućnost računanja srednjih vrijednosti, standardne devijacije i nekih drugih varijabli, kao i grafički prikaz podataka u software-u vezanom uz sam uređaj. U svrhu što bolje karakterizacije istraživanih sedimenata, ukupni granulometrijski podaci statistički su dalje obrađivani pomoću statističkog paketa GRADISTAT Ver. 7.0. koji se koristi unutar računalnog programa Microsoft® Office Excel.

6.3. KALCIMETRIJA



Slika 8. Scheiblerov kalcimetar (MPZ).

Za kvalitativno određivanje karbonata u sedimentu korištena je kalcimetrija na 2 lokacije i 4 različita uzorka: SP1 (SP1- površinski dio bez bilja, SP1 površina - površinski dio na predjelu s biljem, SP1 dno- uzorak na dubini od 10-15cm na predjelu s biljem) i SP2 na principu volumetrije plina Scheiblerovom metodom na Scheiblerovom kalcimetru (slika 8) pri Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a. Ovom metodom određujemo volumen oslobođenog ugljikovog dioksida (CO_2) pri reakciji karbonata s klorovodičnom kiselinom (HCl).

Prije početka određivanja udjela karbonata na našim uzorcima, napravljeno je mjerenje standarda, odnosno čistog kalcijevog karbonata radi kalibracije uređaja. Tri puta je napravljena odvaga po 300 mg standarda u male staklene čašice. U Erlenmeyerovu tikvicu stavljen je izvagana masa kalcijevog karbonata te dodano 5 ml 10%-tne klorovodične kiseline (u drugoj, plastičnoj, posudici) koju stavljamo također u tikvicu zajedno s magnetom. Tikvicu zatvaramo gumenim čepom s cjevčicom koja spaja tikvicu i graduiranu cijev ispunjenu vodom, pri čemu razina vode mora biti na 0, a sustav mora biti u potpunosti zatvoren. Zatim je uključena magnetna miješalica, a u trenutku kada HCl dođe u kontakt s karbonatom, nastaju plinovi i potiskuju vodu iz srednje, graduirane cijevi. Volumen oslobođenog plina je izmjeren, odnosno očitán,

te je pomoću formule [2] dobiven maseni udio karbonata koji za referentni materijal mora iznositi 100% \pm 1%, u suprotnom, uređaj nije kalibriran.

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V(\text{CaCO}_3) \times \text{stehiometrijski faktor} \times \text{pt faktor}}{m(\text{uzorak})} \times 100 \quad [2]$$

Pri svakom mjerenju važno je očitati temperaturu i tlak zraka u prostoriji jer se oni uzimaju u obzir pri izračunima udjela karbonata. Ako je jedina karbonatna faza kalcit, stehiometrijski faktor iznosi 2,274. Analiza na istom uzorku vršila se tri puta te je utvrđena aritmetička sredina dobivenih rezultata.

6.4. ODREĐIVANJE pH

pH je indikator koncentracije H^+ odnosno OH^- iona i fertiliteta tla, a isto tako o njemu ovisi i kapacitet izmjene kationa jer rastom pH raste i broj negativnih naboja te je jedno od najvažnijih svojstava sedimenta. S obzirom na kiselost, sediment može biti kiseo, neutralan i bazičan, a određuje se koncentracijom hidroksilnih, OH^- , odnosno vodikovih H^+ iona [3].

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad [3]$$

Koncentracija H^+ iona određena je količinom H^+ iona u gramima na litru otopine. Ukoliko imamo više H^+ iona u odnosu na OH^- , govorimo o kiselim sedimentima, a u obratnom slučaju o alkalnim.

Određivanje pH vrijednosti tla obavljeno je na način da je izvagani dio uzorka, oko 10g, prebačen u kivete, a potom je dodan kalijev klorid (KCl) u omjeru 1:2,5. Tako pripremljenu smjesu stavljamo na tresilicu na 300 rpm najmanje sat vremena te ostavljamo 20-ak minuta da odstoji. pH metar smo prije mjerenja kalibrirali s kemikalijama poznatog pH (pH 4, 7 i 9). Nakon toga smo mjerili pH vrijednost u uzorcima tla uranjanjem staklene elektrode pH-metra u suspenziju tla i očitavanjem nakon što se uspostavi ravnotežu.

Prema rezultatu analize pH reakcije sediment se svrstava u odgovarajuću klasu. Jedna takva podjela sedimenta je prema pH reakciji u 1M KCl po Schefferu i Schachtschabelu (tablica 5).

Tablica 5. Prikaz vrste sedimenta s obzirom na izmjerenu pH vrijednost.

pH reakcija tla	pH (1 M KCl)
Izrazito kiselo tlo	< 4,0
Jako kiselo tlo	4,0 – 4,9
Umjereno kiselo tlo	5,0 – 5,9
Slabo kiselo tlo	6,0 – 6,9
Neutralno tlo	7,0
Slabo alkalno tlo	7,1 – 8
Umjereno alkalno tlo	8,1 – 9,0
Jako alkalno tlo	9,1 – 10,0
Izrazito alkalno tlo	> 10,0

6.5. FAZNA ANALIZA

Metoda rendgenske difrakcije jedna je od najučestalijih metoda određivanja mineralnog sastava sedimenta. Rendgenska difrakcija je provođena na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a na uređaju Philips PW3040/60 X'Pert PRO (slika 9), a program za obradu podataka je Philips X'Pert High Score Plus kojim se uspoređuju dobivene vrijednosti s vrijednostima iz JCPDS baze podataka i određuju faze u uzorku.

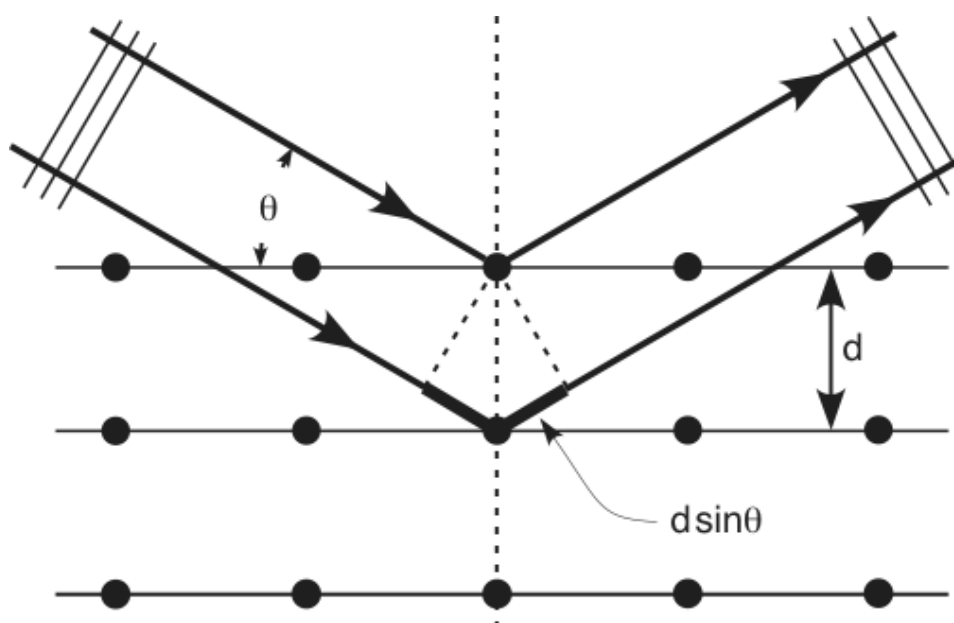


Slika 9. Philips PW3040/60 X'Pert PRO
(PMF, Geološki odsjek, MPZ).

Difrakcijska tehnika istraživanja metodom praha temelji se na difrakciji rendgenskog zračenja. Do difrakcije zračenja valne duljine λ koje pada pod kutom θ na mrežne ravnine indeksa hkl , razmaknute za iznos međumrežnog razmaka d_{hkl} doći će samo ako je zadovoljen slijedeći izraz (Braggov zakon [3]):

$$\Delta = 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad [3]$$

pri čemu je θ difrakcijski kut, λ valna duljina upadnog rendgenskog zračenja, d međumrežni razmak ravnina i n razlika u hodu među valovima (slika 10).



Slika 10. Prikaz uvjeta koji moraju biti zadovoljeni da bi došlo do difrakcije (<https://sk.wikipedia.org/wiki/Kry%C5%A1talografia>).

Kao rezultat raspršenja rendgenskog zračenja na elektronima pojavljuje se difrakcija koja pokazuje pojačanje koherentno raspršenog rendgenskog zračenja zbog interferencije. Očitamo li kut pod kojim dolazi do difrakcije i intenzitet difraktiranog zračenja te uz pomoć poznate valne duljine, možemo izračunati međumrežni razmak i time odrediti o kojem mineralu se radi, a dobiveni rezultati prikazuju se difraktogramom koji pokazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ .

6.5.1. Priprema uzoraka

Za početak smo dio uzorka odlomili i usitnili te homogenizirali u ahatnom tarioniku kako bismo snimili ukupni mineralni sastav našeg uzorka. Kod usitnjavanja i homogeniziranja ne treba upotrebljavati pretjeranu silu jer je želja razdvojiti/dezintegrirati uzorak, a ne usitnjavati čestice ili dovoditi do naprezanja u strukturi i njenog razaranja. Uzorak smo nakon toga stavili u aluminijski nosač koji je s jedne strane prekriven predmetnim stakalcem, a otvorenu stranu nosača lagano smo poravnali, bez velikog utiskivanja, jer kod ove metode rendgenske analize važna je nasumična orijentacija čestica, odnosno treba paziti da ne bi došlo do neželjene preferirane orijentacije čestica.

Za analizu minerala glina metodom praha potrebno je provesti neke predradnje kako bismo dobili orijentirane preparate sitne frakcije. Analizu smo vršili na 5 različitih uzoraka u paralelnom slijedu radi kontrole, na lokacijama SP1 i SP2 (SP1, SP1 dno², SP1 bez karbonata³ te SP2 i SP2 bez karbonata). Uzorci su stavljani u staklene kivete (slika 11) koje su potom nadopunjene destiliranom vodom. Kivete su stavljene u centrifugu marke Tehnica/ Centric 322A (slika 12). Postavke centrifuge određene su prema Stokesovom zakonu o česticama koje tonu u fluid konstantne viskoznosti. Brzinu tonjenja u Stokesovom zakonu određujemo prema jednadžbi [4] (g-ubrzanje sile teže, η -viskoznost fluida, ρ_p -gustoća čestica, ρ_f -gustoća fluida, D-promjer čestice):

$$v = \frac{g \times (\rho_p - \rho_f) \times D^2}{18\eta} \quad [4]$$

Centrifugom ćemo odvojiti čestice koje su manje od 2 μm , pa iz tog razloga moramo odrediti brzinu tonjenja čestica u stupcu visine h, što ćemo odrediti formulom [5]:

$$t = \frac{18\eta h}{g \times (\rho_p - \rho_f) \times D^2} \quad [5]$$

Uz izračunato vrijeme t prema Stoksovom zakonu, konačno vrijeme centrifugiranja ovisi i o parametrima samog stroja, pa je ispravno vrijeme određeno uz program Centrifuge 2.09.93.

² Uzorak je uzet na dubini od 10-ak centimetara te na predjelu koji je obrastao biljem.

³ Radi se o uzorcima s lokacija SP1 i SP2, iz kojih je pomoću klorovodične kiseline ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=9:1$) uklonjena karbonatna komponenta.



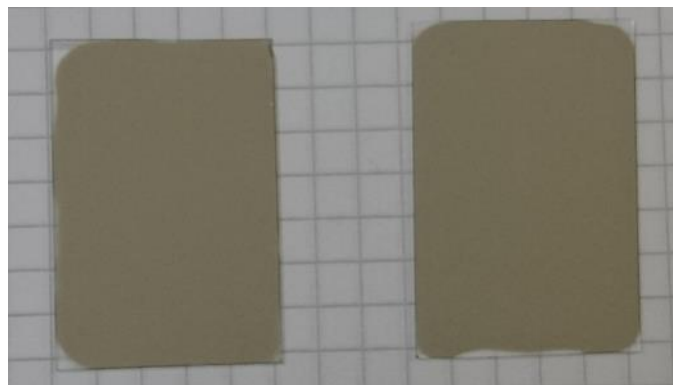
Slika 11. Prikaz sedimenta u kivetama prije centrifugiranja.

Izračunato je da se centrifugiranje vrši tokom 2 minute i 06 sekundi, a frakcija manja od 2 μm zaostaje u stupcu visine 4 cm između označenih linija te smo tu frakciju špricom prebacili u staklene čaše. Centrifugiranje ponavljamo nekoliko puta sve dok ne utvrdimo da imamo dovoljno frakcije za nakapavanje na stakalca.



Slika 12. Uređaj za centrifugu (Tehtnica/Centric 322A).

Stakalca su prije nakapavanja matirana na prahu od 500 mikrona. Suspenziju smo neprestano miješali i nakapavali pomoću kapaljke na način da prekrijemo cijelo stakalce, a zatim se ono suši pod UV lampom kako bi isparila voda. Nakapavanje se ponavlja sve dok se ne dobije potrebna količina sedimenta za rendgensku analizu, tj. dok na cm^2 ne bude 3 mg sedimenta (slika 13). Nakon toga kreće snimanje.

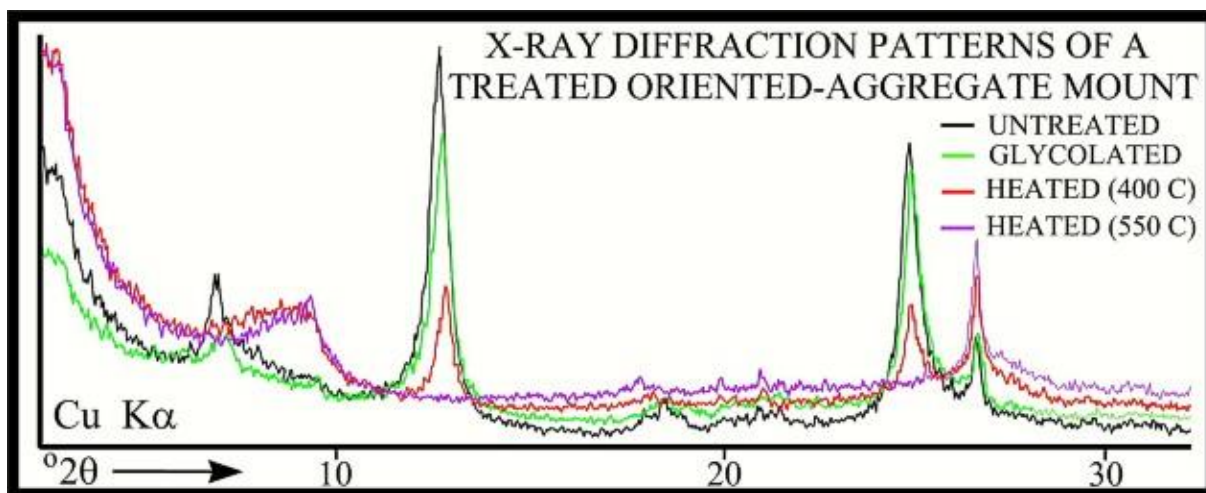


Slika 13. Prikaz stakalca nakon nakapavanja i sušenja pod UV lampom.

Nakon prvotnog nakapavanja glina i snimanja metodom rendgenske difrakcije dobivamo uzorak snimljen u preferiranoj orijentaciji u rasponu od 4 do $63^\circ 2\theta$. Određujemo na kojim položajima imamo difrakcijske maksimume, a zatim slijede tretmani u kojima ćemo pratiti što se sa tim pikovima događa kako bismo odredili mineralnu fazu u uzorku. Za daljnje razlikovanje minerala, uglavnom minerala glina, i utvrđivanje jesu li u uzorku prisutni smektiti, preparat je zasićen s etilen-glikolom. Stakalca su stavljena u eksikator u kojem je bio etilen-glikol i ostavljen je tako 24 sata te nakon toga snimljen. Važno je napomenuti kako minerali glina zbog svoje strukture najveće razlike pokazuju u smjeru kristalografske osi c , pa su kod analiziranja najvažniji $00l$ difrakcijski maksimumi jer su hkl refleksi kod svih minerala glina jednaki. Ako u uzorku ima smektita ili vermikulita (bubreće gline), na rendgenogramu će se pojaviti vrlo jaki 001 difrakcijski maksimum na oko $5,2^\circ 2\theta$ ($16,9 \text{ \AA}$) koji inače na uzorku koji je sušen na zraku iznosi 14 \AA jer smektit bubri s etilen glikolom. Ako u uzorku nema smektita, neće doći do promjene.

Da bi se utvrdilo postojanje drugih minerala glina i njihovo razlikovanje, uzorak je žaren na 400°C i 550°C i nakon svakog žarenja snimljen. Tako na primjer vermikuliti imaju snažan difrakcijski maksimum na 14 \AA , ali zagrijavanjem na 400°C će se taj difrakcijski maksimum pomaknuti na 10 \AA . Da bi se utvrdilo razlikovanje klorita i kaolinita, uzorak se žari na 550°C . Na toj se temperaturi u većini slučajeva razara kaolinit, ali ne i klorit. Uzorci su nakon tretiranja s etilen-glikolom te žarenja na 400°C i 550°C snimljeni u rasponu od 2 - $20^\circ 2\theta$.

Nakon snimanja očitava se kut pod kojim dolazi do difrakcije i intenzitet difraktiranog zračenja te uz pomoć poznate valne duljine moguće je izračunati međumrežni razmak i time odrediti o kojem mineralu se radi. Dobiveni rezultati prikazuju se difraktogramom (slika 14) koji pokazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ .



Slika 14. Prikaz izgleda difraktograma (<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/index.htm>).

6.6. UKUPNI KEMIJSKI SASTAV UZORKA

Sadržaj glavnih kemijskih elemenata u uzorcima odredili smo metodom atomske emisijske spektroskopije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) na instrumentu Teledyne Leeman Prodigy, USA, na Zavodu za analitičku kemiju, Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu (slika 15). Snimani su uzorci sa lokacije SP1 i SP2, a točnost i preciznost mjerenja utvrđena je ponovljenim uzorcima i standardnim certificiranim referentnim uzorkom (IAEA-405).



Slika 15. Uređaj za atomsku emisijsku spektroskopiju (ICP);
Zavodu za analitičku kemiju, Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.

Atomska emisijska spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom je metoda kojom smo u ovom radu odredili ukupni kemijski sastav našeg sedimenta. Temelji se na prijelazu valentnog elektrona iz više elektronske atomske orbitale u nižu, pri čemu dolazi do atomske emisije u obliku UV i vidljivog zračenja. Atom, koji se u početku nalazi u nepobuđenom stanju, biva pobuđen nekim izvorom poput plamena, iskre i slično, prilikom čega dolazi do sudara atoma s brzim česticama elektrona, iona, atoma ili molekule, koji uzrokuju prijelaz vanjskih elektrona u orbitale više energije, odnosno u pobuđeno stanje (Boss i Fredeen, 2004). U takvom stanju atom je nestabilan te se vraća u svoj osnovni energetska, nepobuđeni, nivo pri čemu dolazi do emisije fotona. Valne duljine emitiranog i apsorbiranog zračenja su jednake, a s energijom ih povezujemo preko formula:

$$\Delta E = h\nu \quad [6]$$

ΔE -Razlika u energiji pobuđenog i nepobuđenog stanja

h -Planckova konstanta ($6,626 \times 10^{-34}$)

ν -frekvencija elektromagnetskog zračenja

$$\lambda = c/\nu \quad [7]$$

λ - valna duljina

c -brzina svjetlosti

ν -frekvencija elektromagnetskog zračenja

Da bismo uzorak mogli snimiti, provodi se atomizacija uz pomoć plazme, odnosno visokoioniziranog plina na visokim temperaturama (10 000 K) s velikom koncentracijom kationa i elektrona koji su osnovne vodljive vrste. U plazma-spektroskopiji postoji više vrsta izvora, a onaj korišten u našoj analizi naziva se 'induktivno spregnuta plazma' ili ICP. Naš uzorak ulazi pumpom u instrument i miješa se sa strujom argona preko raspršivača u komori za raspršivanje (ulaze samo najsitnije čestice) i uvodi u plazmu gdje otapalo isparava i ostaje samo sol. Pod utjecajem visoke temperature i atomizacije, sol uzorka prelazi u plinovito stanje nakon čega dolazi do sudaranja sa elektronima visoke energije i pobuđivanja elektrona u uzorku, odnosno atomizacije, a potom i ionizacije (Boss and Fredeen, 2004).

Prije početka mjerenja ukupnog kemijskog sastava, odnosno pseudototala, potrebno je kalibrirati uređaj sa standardnim otopinama. Prvi korak na našim uzorcima je njihovo razaranje, pri čemu se koristi smjesa klorovodične i dušične kiseline, odnosno zlatotopka. Zlatotopkom se ne razaraju silikati, ali se može procijeniti ukupni udio mobilnih elemenata u okolišu i opće je prihvaćena metoda. Kod pripreme, u teflonske kivete (slika 16) smo odvagali 200 mg uzorka (bulka) na analitičkoj vagi, koje smo zatim prelili sa klorovodičnom i dušinom kiselinom u omjeru 1:3.

Uzorci su ostavljeni kroz pola sata da bi kiseline bolje razorile uzorak, a zatim stavljene u mikrovalni sustav MWS-2 Berghof Speedwave.

Program mikrovalne se sastojao od tri temperature: 150°C, 175°C, 130°C, sa snagom 70, 80, 60 okretaja, svaki u trajanju od 20 minuta. Da bi se uzorci bolje razorili, cijeli proces u mikrovalnoj ponovljen je 2 puta. Kivete se otvaraju u digestoru jer se pri otvaranju oslobađa štetan plin, a nakon hlađenja uzorke smo profiltrirali u tikvice od 25ml preko crne vrpce (slika 16) te dopunili deioniziranom vodom. Nakon toga je uslijedilo snimanje na ICP-AES uređaju, koji radi na principu uzimanja po nekoliko mililitara svake tekućine iz koje određuje sastav i ispisuje ga u odgovarajućem programu. Rezultati su uspoređeni sa standardima za lagunske koncentracije IAEA-405 (Wyse et al., 2004).



Slika 16. Prikaz kiveta (lijevo) o prikaz filtriranja preko crne vrpce (desno).

6.6.1. Elementi od važnosti za ljudsko zdravlje

Elementi od interesa su oni koji mogu uvelike naštetiti našem organizmu u smislu toksičnosti ili pak oni koji su esencijalni za naše preživljavanje. Neki od elemenata mogu biti oboje: esencijalni u malim količinama, a toksični u velikim. Tako su elementi poput bakra, nikla i cinka esencijalni u malim količinama, ali toksični u velikim, dok su kadmij, olovo i krom toksični i u veoma malim količinama (Komar et al., 2015), pri čemu je Cr^{3+} esencijalan, a Cr^{6+} toksičan (Komar et al., 2014).

Veliki kationi poput kalija, kalcija, stroncija i magnezija, često se međusobno zamjenjuju zbog sličnog ionskog radijusa te ih nalazimo u karbonatnim stijenama ili mineralima glina. Nisu toksični, a njihova visoka koncentracija može nam govoriti o sastavu zaleđa promatranog područja.

Aluminij se najčešće veže uz alumosilikate u kojima zamjenjuje silicij u SiO_4^{4-} tetraedrima te ne ovisi o redoks uvjetima u okolišu (Komar et al., 2015). U ovom slučaju nam i koncentracija aluminija ukazuje na minerale glina što je potvrđeno rendgenskom analizom.

Kobalt je esencijalan element za razvoj ljudi, međutim u velikim količinama može biti toksičan i izazivati dermatitis, no trovanje je ograničeno na profesionalnu uporabu ovog elementa i veoma je rijetko u svakodnevnim situacijama (Mudrovčić et al., 2014). Njegovu koncentraciju povezujemo sa prisutnošću minerala glina u čijem se sastavu najčešće nalazi (Komar et al., 2015).

Kadmij je toksičan element koji već u maloj koncentraciji može izazvati opasne bolesti jer djeluje kancerogeno i teško se izlučuje iz tijela. Osim direktnog unosa kadmija, pare kadmijeva oksida veoma su opasne kod udisanja, a izlaganje kadmiju već u majčinoj utrobi može uzrokovati smanjenu težinu ploda kod ljudi. Najčešće je vezan uz tla te je veoma pokretan i lako ulazi u biljke (Mudrovčić et al., 2014).

Krom je veoma specifičan element koji se u prirodi najčešće nalazi u obliku kromita, FeCr_2O_4 , a može biti dvovalentan, trovalentan i šesterovalentan o čemu i ovisi njegova toksičnost. Cr^{3+} je važan bioelement kod regulacije glukoze u krvi, smanjenja razine kolesterola, sudjelovanja u enzimskim reakcijama i smanjenju količine masti u tijelo, dok je Cr^{6+} toksičan, a nastaje uslijed različitih industrijskih procesa. Prve naznake trovanja su bronhitis, astma, upala ždrijela i jetre, dermatitis, razne kožne alergije i rak (Komar et al., 2014.). Redukcija šesterovalentnog kroma u okolišu može se vršiti pomoći Fe^{2+} u smektitima i na taj način se uklanjati iz okoliša kako bi se spriječile štetne posljedice (Dong, 2012).

Mangan je u malim količinama važan za ljudski organizam zbog rada metabolizma i detoksikacija. Njegovo pomanjkanje usporava rast i skraćuje životni vijek jer sudjeluje u reprodukcijским procesima. U većim količinama je otrovan, pri čemu trovanja nastaju udisanjem para mangana, prašine oksida (MnO_2) ili nekog drugog spoja. Prvi vanjski znaci trovanja su umor, iscrpljenost, klonulost mišića, zatim napadaji smijeha i plača, a oboljela osoba sklona je samoubojstvu. U kasnoj fazi javlja se drhtavica, opći simptomi Parkinsonove bolesti i skleroza nakon čega za oboljelog više nema lijeka (<https://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan>).

Nikal je također element koji u prirodi povezujemo s mineralima glina, a u svakodnevnom životu može nanositi ozbiljne probleme poput dermatitisa i otežanog disanja. Predmeti opće uporabe koji sadržavaju nikal, a tijekom primjene su u neposrednom i dužem dodiru s kožom, ne smiju otpuštati nikal u količini većoj od 50 mg/kg.

Olovo je uz živu i kadmij teška kovina izrazito otrovnih svojstava. Najveći problem kod olova je što ga u okolišu ima u velikom broju različitih stvari/tekućina, poput benzina, boja, keramičkih posuda i slično. Zato i male koncentracije ovog elementa u ljekovitim blatima mogu imati štetne posljedice za organizam. Najčešće ga vežemo uz antropogene izvore zbog njegove velike količine u gorivima.

Divalentni cink (Zn^{2+}) jedan je od esencijalnih biogenih elemenata koji u optimalnim koncentracijama ima važnu ulogu u živim organizmima (Mudrovčić et al, 2014). Iako je primjena cinka u industriji višenamjenska, taj metal ne onečišćuje okoliš. Samo rijetki spojevi cinka koje povezujemo sa rudama i onečišćenjem drugim elementima, može izazvati trovanje i simptome slične gripi, međutim slučajevi trovanja vrlo su rijetko zabilježeni.

Bakar je esencijalni metal u organizmu čovjeka (kao i u životinja i biljaka), napose u krvi i krvotvornim organizmima, potreban za stvaranje hemoglobina i za funkciju oksidativnih enzima. Iako je dokazano da je bakar manje toksičan od većine teških metala te nije utvrđen kumulativni učinak kroz hranidbeni lanac, bakar se ubraja u skupinu od 16 elemenata za koje je utvrđeno da su štetni za organizme. Zato je nužno pažljivo motriti i kontrolirati njegovo otpuštanje u okoliš (Mudrovčić et al, 2014). Često u okoliš dolazi antropogenim izvorom zbog njegove velike koncentracije u sredstvima koja se koriste u poljoprivredi (Komar et al., 2015).

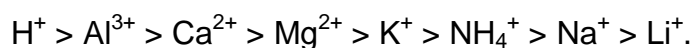
6.7. KAPACITET IZMJENE KATIONA

Poznavanje koncentracije iona u tlu može biti veoma važno za određivanje namjene nekog tla ili u ovom slučaju korištenje peloida u ljekovite svrhe. Izmjena kationa je izmjena jedne sorbirane čestice drugom, pri čemu se ioni vežu za neku krutinu, ali se mogu osloboditi i zamijeniti nekim drugim ionima. Kapacitet izmjene kationa je mjera sposobnosti tla da zadrži katione svojim elektrostatskim silama (Ketterings et al., 2007), odnosno količina iona koja je u određenoj količini materijala i pod određenim eksperimentalnim uvjetima sposobna za ionsku izmjenu (tablica 6). Izražava se najčešće u mmol ekv. /100 g čestica dimenzija glina ($< 2\mu\text{m}$).

S njima se usko povezuju koloidne čestice jer su glina i humus u sedimentu uglavnom građene od tih čestica okarakteriziranih velikom specifičnom površinom i električnim nabojem. Da bismo neke čestice nazvali koloidnim česticama, veličina čestica ili finih pora mora biti od 1 nm do 100 nm, moraju imati veliku specifičnu površinu krute faze (s/m^2) i površinske molekule moraju posjedovati višak slobodne energije nakupljene utrošenim radom na raskidanju veza tijekom procesa disperzije, a zbog prirodne težnje prema smanjenju slobodne energije te površine su vrlo reaktivne (Kapelj, 2010).

Većina čestica gline je u prirodnim uvjetima negativno nabijena (SiO_4^{4-}), a negativni naboji nastaju uslijed izomorfne supstitucije (zamjena jednog atoma drugim slične veličine u kristalnoj rešetci prilikom čega ne dolazi do promjene kristalne strukture minerala). Površinski naboji neutralizirani su česticama suprotnog naboja, pri čemu će gline lakše privlačiti katione, osim u vrlo kiselim uvjetima kada se na površinu apsorbira H^+ i privlači negativno nabijene čestice (često nitrate, nitrite i kloride).

Sama izmjena kationa je reverzibilan proces, a kationi koji se izmjenjuju tvore liotropni niz:



S lijeva na desno čvrstoća vezanja se smanjuje pa se tako H^+ ion najbolje adsorbira. Isto tako će ioni Ca^{2+} iz vode lakše zamijeniti ione Na^+ ione iz gline (Kapelj, 2010).

Tablica 6. Prikaz kapaciteta ionske izmjene nekih materijala (Kapelj, 2010).

TVAR	KAPACITET IONSKE IZMJENE (mmolekv/100g)
Kaolinit	3-15
Haloazit	5-10
Montmorilonit	80-120
Vermikulit	100-200
Glaukonit	5-40
Ilit	20-50
Klorit	10-40
Alofan	do 100
Getit i hematit	do 100
Organska tvar	150 - 400 (pri pH=8)

Kapacitet izmjene kationa mjereno je pomoću amonijeve selektivne elektrode opisane prema Busenberg i Clemency (1973). Prema ovim autorima, amonijska elektroda koristi se pri analizi malih količina uzoraka. Uzorak se prvotno sušio na zraku, zatim se doda amonij (NH_4^+) i destilirana voda. Magnetna mješalica miješa uzorak pri čemu se dodaje 10M otopina natrijeva hidroksida, a elektroda uronjena u suspenziju mjeri količinu iona. Kapacitet ionske izmjene dobivamo uvrštavanjem rezultata u jednadžbu [8]:

$$CEC = \frac{c \cdot v}{w \cdot f} \quad [8]$$

pri čemu je CEC kapacitet ionske izmjene izražen u mmol.ekv./100g, c je koncentracija amonija u molu, v je dodani volumen vode, w je težina uzorka u miligramima i f je faktor koji iznosi 10^{-5} .

6.8. SPECIFIČNA POVRŠINA (SSA)

Specifična površina uzorka (SSA) ukupna je površina nekog uzorka po jedinici mase i izražava se jedinicom m^2kg^{-1} i ovisi o materijalu koji analiziramo (npr. Montmorilonit $786 \text{ m}^2/\text{g}$ (Santamarina et al, 2002)). Micromeritics Flow Sorb II 2300 (slika 17) je uređaj korišten za određivanje specifične površine na uzorcima s lokacija SP1 i SP2 na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Princip rada svih uređaja kojima se određuje specifična površina zasniva se na utvrđivanju količine plina kondenziranog na površini uzorka kod nekoga ravnotežnog tlaka para, pri niskoj temperaturi (-196°C). Osim specifične površine, na ovaj način može se odrediti i volumen pora te raspodjela veličina pora na temelju odgovarajuće teorije za opisivanje podataka adsorpcije, odnosno desorpcije. Prije analize uzorak je usitnjen i sa njega su uklonjene fizički vezane nečistoće u postupku nazvanom otplinjavanje. To se obično postiže primjenom povišene temperaturu u kombinaciji s vakuumom ili



Slika 17. Prikaz uređaja za određivanje specifične površine; Institut Ruđer Bošković.

neprekidnim tokom inertnog plina. Zatim je određena specifična površina dovođenjem plina dušika do uzorka i mjerenjem sorpcije plina na samu površinu uzorka. Vrijednosti specifičnih površina dobivenih ovom metodom predstavljaju ukupnu površinu grubo disperznoga sustava (uključuju i površinu pora unutar materijala), a sama metoda naziva se i BET metoda (Brunauer, Emmett, and Teller) prema njenim osnivačima. Specifična površina često se povezuje sa sposobnošću izmjene kationa i pH tla. Najčešće su proporcionalne, iako izmjena kationa može narasti zbog npr. velikog udjela organske materije, dok visoka vrijednost SSA ovisi o mineralima glina i ostalim anorganskim komponentama.

6.9. ODREĐIVANJE KOLIČINE SUMPORA U UZORKU

Ukupna količina sumpora u uzorku određena je Eschka metodom (ASTM E775-15, 1996). Početna priprema uzorka uključivala je usitnjavanje uzorka u mlinu te miješanje 1g uzorka sa Eschka smjesom. Eschka smjesa se sastoji od magnezijeva oksida i natrijeva karbonata u omjeru 2:1, pri čemu niti jedan od sastojaka ne smije sadržavati sumpor. Takvu smjesu uzorka mase 500mg i Eschke prebacili smo u lončiće, u našem slučaju korundove, te prekrili dodatno sa 1g Eschka smjese. Korundove lončiće stavili smo u hladnu peć, a zatim postepeno dizali temperaturu do $800 \pm 25^\circ\text{C}$ oko sat vremena te je držali dok nisu nestali svi crni dijelovi, odnosno ostao bijeli prah. Nakon hlađenja, preostali sadržaj lončića prebacili smo u čašu od 200mL i prelili sa 100mL vruće vode na 30-45 minuta uz povremeno miješanje. Otopinu smo filtrirali kroz najsitniji filter papir te ispirali sa toplom vodom. Sav filtrat skupljen je u čašu od 600mL, tretiran sa 10 ml bromidne vode uz dodatak klorovodika kako bismo dobili blago kiselu otopinu i prokuhan da bi se „istjerao“ oslobođeni brom. Nakon toga dodali smo natrijev hidroksid (1:10) kako bismo

neutralizirali otopinu što smo kontrolirali pomoću metiloranža, a zatim smo dodali 1 mL otopine HCl-a pripremljene u omjeru $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=9:1$). Nakon toga, otopina je ponovno prokuhana uz dodavanje 20 mL barijeva klorida pripremljenog miješanjem 100g $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ sa 1L vode i ostavljeno da prokuha na temperaturi ispod ključanja oko 15 minuta. Nakon toga, otopina je stajala 12 sati te je profiltrirana kroz filter papir i isprana do negativne reakcije na kloride (filtrat kapnemo na srebrov nitrat, ako nema reakcije, odnosno opalnog bojanja otopine, otopina je isprana). Vlažan filter papir presavinuli smo u paketiće i stavili ih



Slika 18. Prikaz spaljivanja filter papira na plameniku.

u porculanski lončić. Spalili smo filter papir na plameniku, pri čemu se ne smije razviti otvoreni plamen (slika 18). Nakon toga, lončiće smo zagrijavali na 925°C oko sat vremena, hladili ih u eksikatoru i vagali. Pošto zagrijavanje vršimo do stalne težine, žarili smo ih još pola sata, a nakon vaganja bili su iste težine kao i nakon početnih sat vremena. Izračun ukupne količine sumpora izveden je prema jednadžbi (9), a mjerenja su vršena u tri paralelne serije na uzorcima s lokacije SP1.

$$\text{Sumpor, \%} = (A - B) \times \frac{13.738}{W} \quad [9]$$

A- Precipitirani BaSO₄ u gramima

B- Korekcija BaSO₄ u gramima

W- količina uzorka u gramima

13,738- postotak sumpora u BaSO₄.

Sumpor ulazi u sastav 10 neophodnih elemenata u ishrani mikroorganizama i viših biljaka. U sedimentu ga nalazimo kao dio mineralne i organske komponente. Ukoliko govorimo o mineralnoj komponenti spominjemo ga u kontekstu sulfatnih i sulfitnih aniona, kao produkte disocijacije odgovarajućih kiselina te ga nalazimo dublje u profilu u anoksičnim uvjetima (Butorac, 1974). Organski sumpor u sedimentu potječe iz humusne tvari te ga nalazimo u površinskim djelovima profila. Proces kruženja sumpora u sedimentu sastoji se od sulfurifikacije, mikrobiološkog procesa u kojem se organski spojevi sumpora postepeno pretvaraju u sumporovodik (koji nastaje u anoksičnim uvjetima), a zatim sulfofikacije koja se sastoji od oksidacija sumporovodika do elementarnog sumpora te njegove oksidacije do sulfita i sulfata koji je pristupačan biljkama, a dostupnost mu je najviša u rasponu pH od lužnatog do neutralnog. Ovaj proces vode sulfofikacijske bakterije (sumporne bakterije): *Chromobacteria* i *Achromobacteria*. Nakon stvaranja sulfata, ukoliko dođe do anaerobnih uvjeta, dolazi do redukcije oksidiranih spojeva. Postupak može biti mikrobiološki ukoliko ga vode mikroorganizmi te je ovo najčešći način redukcije sumpora ili kemijski uz prisutstvo metana i vodika (Kristek, 2007). Njegova količina u sedimentu varira u rasponu 0.02-2%, a dolazi od stijena koje u svom sastavu sadrže sumpor, iz atmosfere kao posljedica nakupljanja velikih količina sumporova oksida, njegove oksidacije i stvaranja sumporne kiseline koje oborinama dolaze na tlo te antropogenim utjecajem (npr. gnjojenjem poljoprivrednih površina).

U ljekovitim blatima, sumpor je poželjan zbog svojih antiseptičkih i antimikotskih svojstava, a lokalno na koži djeluje kao keratolitik (odstranjuje zadebljali sloj kože), keratoplastik (potiče stanice epidermisa na regeneraciju), a primjenjuje se u terapiji akni, prhuti, kod ekcema i slično. Sumporne termalne vode koriste se u terapiji kroničnog reumatizma, bolesti dišnih organa, a metabolički ima važnu ulogu u procesima detoksikacije, stimulacije imunološkog sustava i regulacije cirkulacije krvi (Harari, 2012).

7. REZULTATI

7.1. GRANULOMETRIJSKI SASTAV

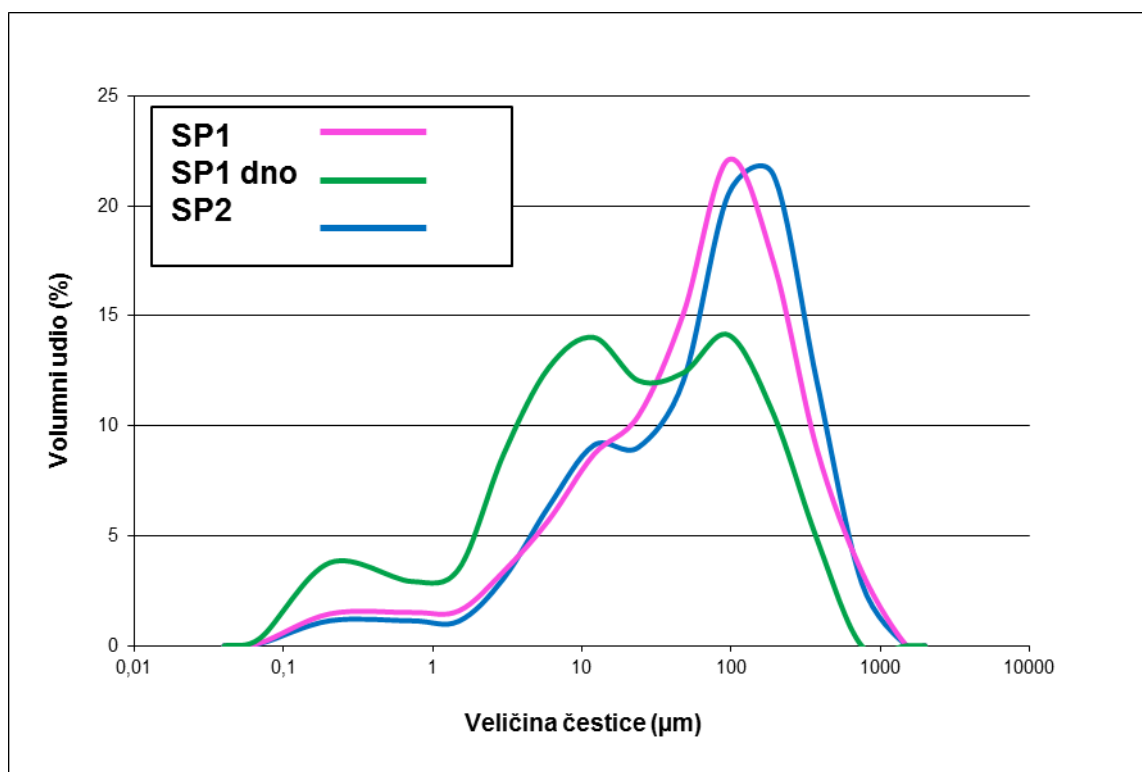
Nakon provedene analize određivanja granulometrijskog sastava metodom laserske difrakcije, dobili smo udjele pojedinih frakcija u našim uzorcima (SP1, SP1dno, SP2). Tablica 7 prikazuje rezultate prema Uddenu i Wentworthu gdje je granica gline i silta na 4 mikrona, a tablica 8 rezultate prema Atterbergu gdje je ta granica na 2 mikrona. Grafički prikaz raspodjele rezultata prikazan je slikom 19 i pomoću trokomponentnog dijagrama (slika 20) prilikom čega se koriste udjeli pojedinih frakcija. Pema trokomponentnom dijagramu pijesak-silt-glina, SP1 i SP2 imenovani su kao siltozni pijesak, dok je SP1 dno imenovano kao pjeskoviti silt. Izračunata je srednja vrijednost veličine zrna sa sve tri lokacije te sortiranost prema kojoj su sva tri uzorka veoma slabo sortirana (tablica 9). Rezultati su prikazani i pomoću kumulativnih frekvencijskih krivulja (dodatak 1) koje u svom prikazu koriste *phi* jedinice.

Tablica 7. Prikaz rezultata prema Uddenu i Wentworthu.

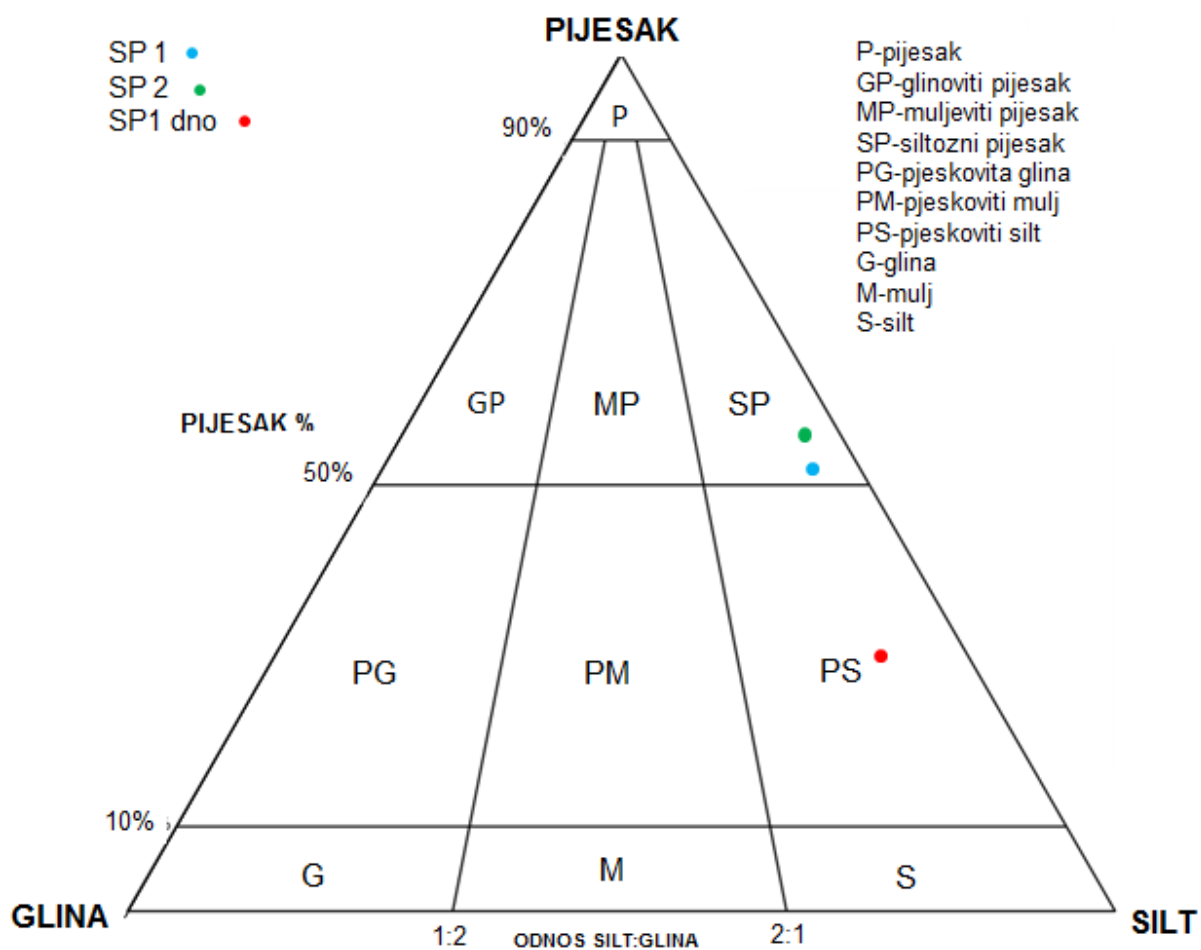
LOKALITET	SP1	SP2	SP1 Dno
FRAKCIJA	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	8	7	19
silt	40	37	51
pijesak	52	56	30
ukupno	100	100	100

Tablica 8. Prikaz rezultata prema Atterbergu.

LOKALITET	SP1	SP2	SP1 dno
FRAKCIJA	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	5	4	10
silt	43	40	60
pijesak	52	56	30
ukupno	100	100	100



Slika 19. Grafički prikaz raspodjele uzoraka.

Slika 20. Raspodjela uzoraka u trokomponentno dijagramu pijesak-silt-glina;
GRADSTAT 7.0.

Tablica 9. Prikaz rezultata srednje vrijednosti, sortiranosti te udjela frakcija prema Uddenu i Wentworthu; M-srednja vrijednost čestica, So-sortiranost; VSS-veoma slabo sortirano.

Lokacija	M (µm)	So	Opis	Pijesak (%)	Šljunak (%)	Glina (%)
SP1	45,59	2,190	VSS	8	40	52
SP2	58,49	2,108	VSS	7	37	56
SP1 dno	23,96	2,510	VSS	19	51	30

7.2. KALCIMETRIJA

Kalcimetrijom je utvrđen postotak karbonatne komponente u odabranim uzorcima. Svaki uzorak je mjeren tri puta, pri čemu je izračunata srednja vrijednost, a kalibracija, odnosno provjera instrumenta vršena je standardom, 100%-tnim CaCO_3 .

Rezultati su prikazani u tablici 10. Uviđamo kako uzorci SP1 i SP2 imaju slične udjele karbonata, no postoji veliko odstupanje u postotku karbonatne komponente između ukupnog sastava sedimenta za SP1 te SP1 dno gdje je udio karbonata samo 1,51%. Izračun je rađen prema trenutnim uvjetima prilikom same provedbe.

Tablica 10. Prikaz rezultata kalcimetrije sa SP1, SP2, te površinskog dijela i dna SP1.

Određivanje udjela karbonata kalcimetrijom		
Uzorak	Srednja vrijednost (%)	Standardna devijacija
SP1	29	0,34
SP2	35	0,51
SP1 vrh	14	0,06
SP1 dno	1,5	0,86

7.3. ODREĐIVANJE PH

Tablica 11. Prikaz rezultata mjerenja pH.

UZORAK	pH (KCl)
SP1	8,07
SP2	8,08
SP1 dno	7,31

pH tla istraživanog područja kreće se oko 8, odnosno u blago alkalnom području, a rezultati su prikazani u tablici 11. Važno je napomenuti kako je iz uzoraka uklonjen dio ljuštura i velikog korijenja koje se nalazilo unutar sedimenta mokrim sijanjem.

7.4. MINERALNI SASTAV

Prema ranije opisanoj metodi vršeno je određivanje mineralnog sastava na ukupnom sastavu sedimenta (bulk; osušeni i usitnjeni uzorak), te određivanje minerala glina na frakciji manjoj od 0,002 mm. Analiza je vršena na 5 različitih uzoraka: Lokacija SP1-bulk, SP1 bez karbonata, SP1-dno te SP2-bulk i SP2 bez karbonata. Karbonati su uklanjani sa klorovodičnom kiselinom ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=9:1$).

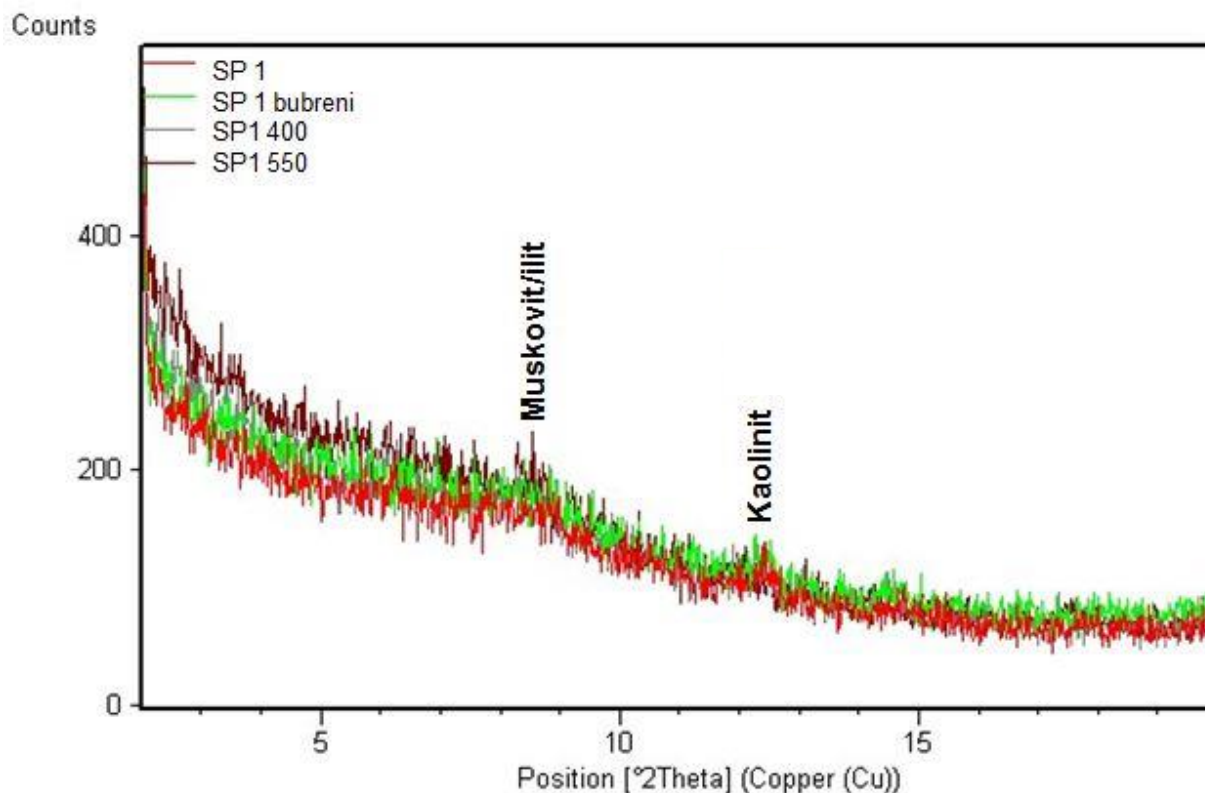
Ukupni mineralni sastav SP1 sastoji se od kvarca, halita, kalcita, Mg kalcita i aragonita, dok SP2 sadrži iste minerale uz dodatak grafita. Uzorak pod nazivom SP1 dno sadrži kvarc, halit te muskovit/ilit.

Uzorci SP1 i SP2 iz kojih je uklonjena karbonatna komponenta imaju isti sastav: kvarc, grafit, ilit i muskovita/ilita. Odnosno, sastav je isti kao i na prethodnim rendgenogramima, samo što nema kalcita, Mg-kalcita i aragonita. Rendgenogrami sa pripadajućim podacima nalaze se u dodatku 2.

Nakon uklanjanja frakcije veće od $2\mu\text{m}$, vidimo da se uočavaju minerali glina koji na prethodnim rendgenogramima nisu bili uočeni jer su ih prekrivali difrakcijski maksimumi jačih intenziteta, a koji su pripadali karbonatima, solima ili kvarcu.

Rendgenogram frakcije manje od $2\mu\text{m}$ na uzorku SP1 pokazuje difrakcijske maksimume na $10,16\text{ \AA}$ za kojeg možemo pretpostaviti da pripada muskovitu/ilitu i na $7,16\text{ \AA}$ za kojeg možemo pretpostaviti da pripada kloritu ili kaolinitu (Flow diagram; dodatak 3). Kako bismo odredili o kojim mineralima je riječ, uzorak smo tretirali etilen-

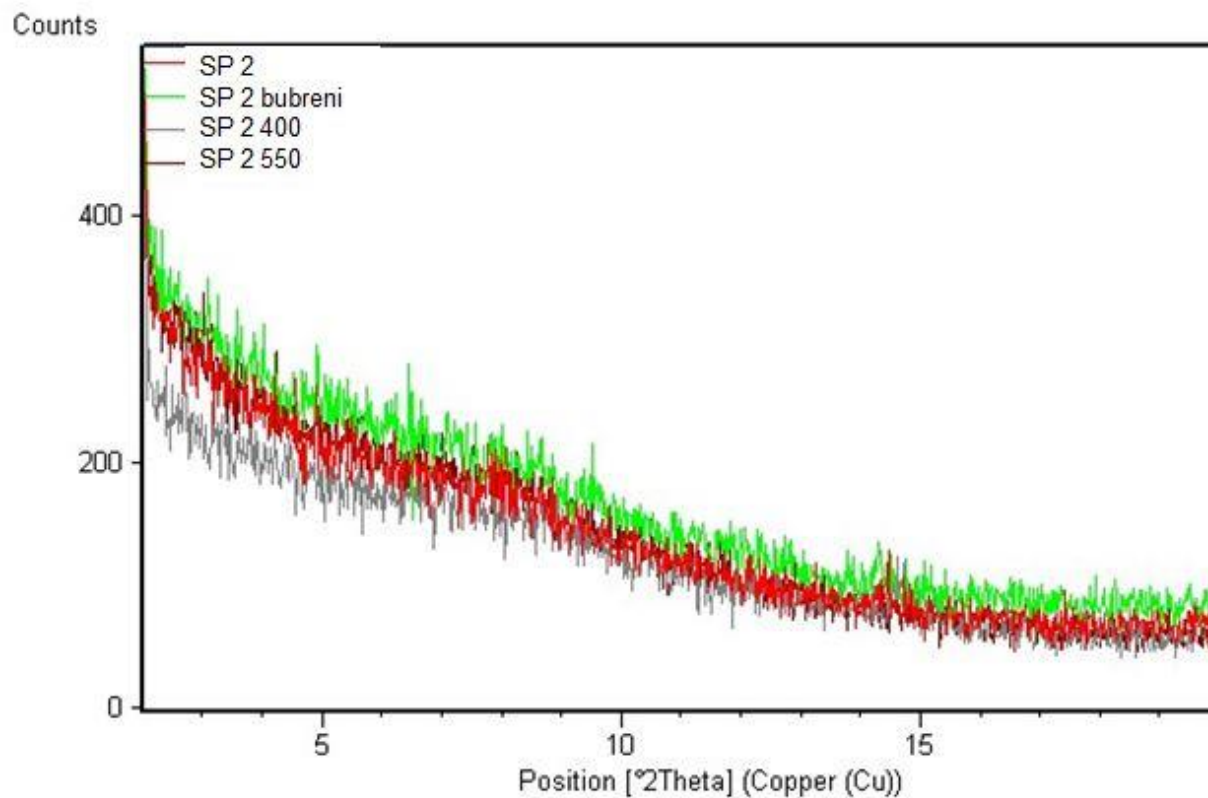
glikolom te žarili na 400 i 550°C. Zasićenje etilen-glikolom nije pokazalo nikakve promjene, kao ni žarenje na 400°C, dok je žarenjem na 550°C došlo do kolapsa difrakcijskog maksimuma na 7,16Å, čime potvrđujemo postojanje kaolinita. Intenziteti ovih difrakcijskih maksimuma su veoma mali te se promjene teško uočavaju (slika 21).



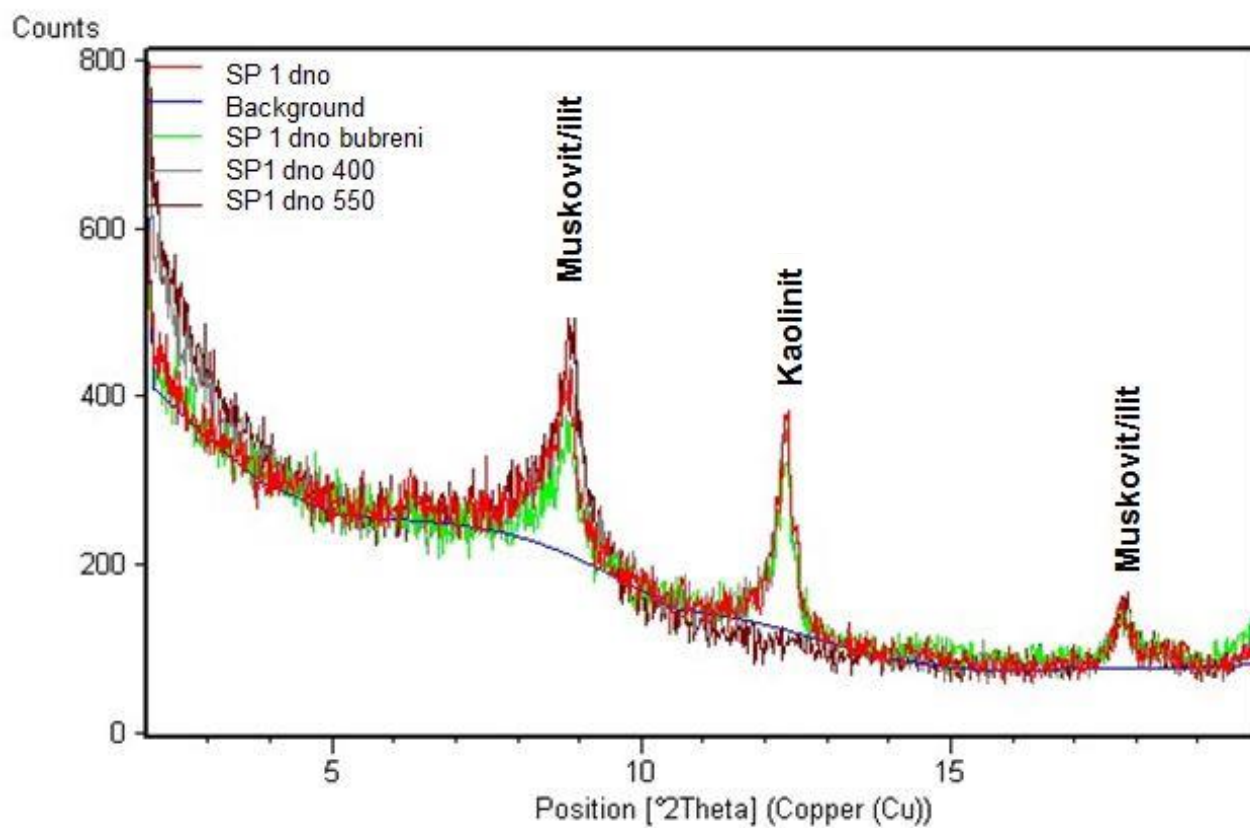
Slika 21. Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2µm za SP1.

Kod uzorka SP2 su također intenziteti mali difrakcijskih maksimuma veoma slabo vidljivi te nisu determinirani minerali (slika 22).

Jedini preostali uzorak frakcije manje od 2µm u kojima nije uklonjena karbonatna komponenta je uzorak SP1 dno, na kojem su difrakcijski maksimumi minerala glina većih intenziteta te su oni jasno vidljivi. Tu uviđamo prisutnost muskovita/ilita te kaolinita koji doživljava kolaps na 550 °C (slika 23).

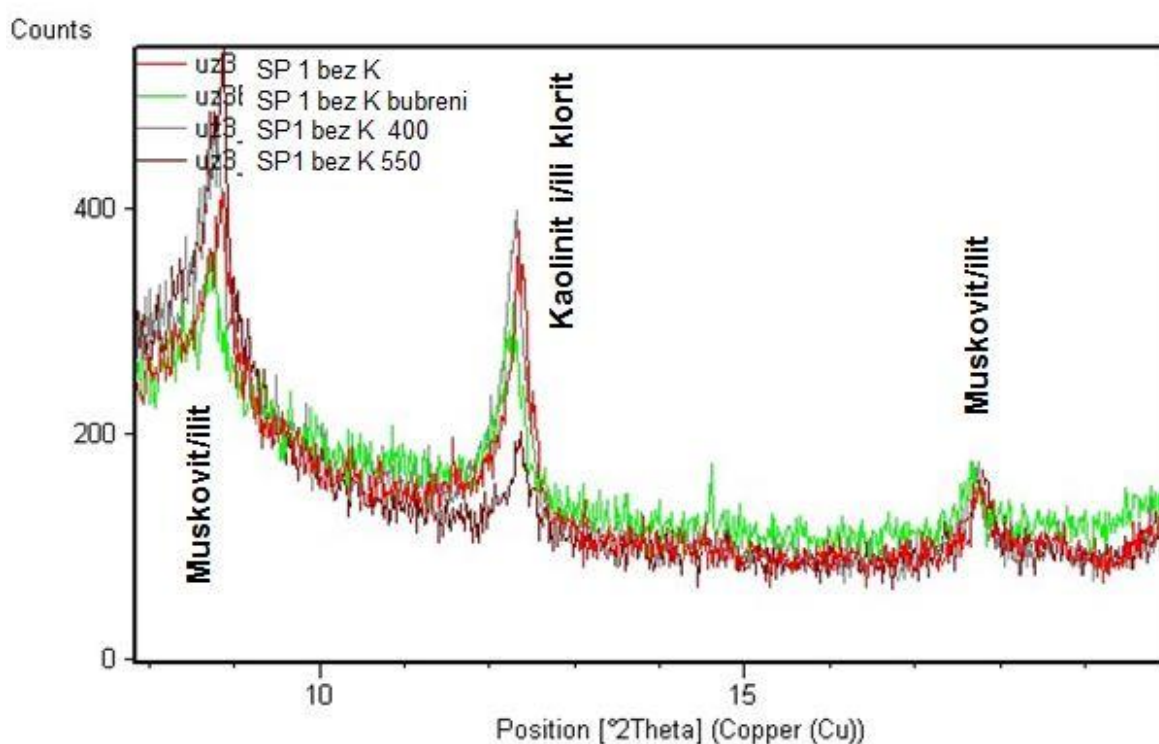


Slika 22. Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μ m za SP2.



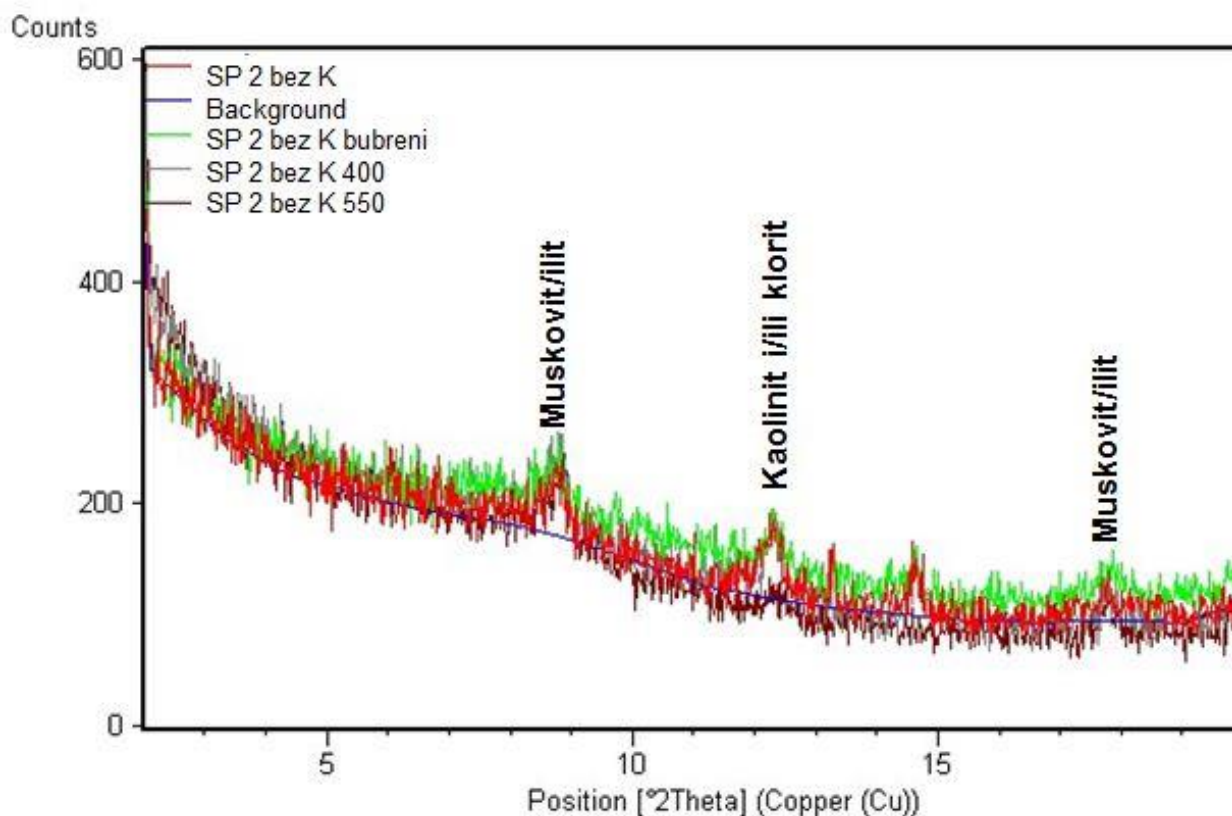
Slika 23. Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μ m za SP1 dno.

Na uzorcima sa lokacija SP1 i SP2 iz kojih je uklonjena karbonatna komponenta jasnije se uočavaju minerali glina nego li na uzorcima u kojima ona nije uklonjena. Tako kod uzorka SP1 imamo jasno vidljive difrakcijske maksimume na $9,98\text{\AA}$ i $4,98\text{\AA}$ koji pripadaju muskovitu/ilitu, te na $7,16\text{\AA}$ koji pripada kaolinitu i/ili kloritu. S obzirom na to da se piku na $7,16\text{\AA}$ na temperaturi od 550°C intenzitet značajno smanjio, a sam difrakcijski maksimum se i blago vidljivo izoštrio, možemo pretpostavi kako na ovoj poziciji imamo preklapanje kaolinita i klorita prisutnog u uzorku (slika 24).



Slika 24. Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od $2\mu\text{m}$ za SP1 iz kojeg je uklonjena karbonatna komponenta.

Uzorak SP2 bez karbonata pokazuje difrakcijske maksimume na istim pozicijama kao i uzorak SP1 bez karbonata, uz još dodatna dva na $6,66\text{\AA}$ i $6,06\text{\AA}$, koji nisu determinirani. Intenziteti ovih difrakcijskih maksimuma mnogo su manji od intenziteta difrakcijskih maksimuma SP1, ali difrakcijski maksimum na $7,16\text{\AA}$ na temperaturi od 550°C ima istu tendenciju kao i kod SP1, pa pretpostavljamo kako su i u ovom uzorku prisutni i kaolinit i klorit (slika 25).



Slika 25. Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μm za SP2 iz kojeg je uklonjena karbonatna komponenta.

Da bismo odredili da li je riječ o muskovitu ili ilitu, možemo se poslužiti i tzv. Küblerovim indeksom (kristalinitet ilita ili IC) koji je koristan način za utvrđivanje stupnja metamorfizma pelitnih stijena. Pod tim pojmom podrazumijeva se širina prvog maksimuma ilita na polovici njegove visine izražena u stupnjevima 2θ . Na temelju te širine može se zaključivati o dijagenetskim i niskometamornim promjenama pelitnih stijena jer s porastom temperature čestice ilita postaju veće što dovodi do porasta oštrote njegovih difrakcijskih maksimuma. Küblerov indeks za SP1 bez karbonata iznosi otprilike $IC=0,5-0,6$. To znači da uzorak po vrijednostima kristaliniteta ilita pripada nižoj dijagenetskoj zoni. Stoga u uzorku SP1 bez karbonata vrlo vjerojatno imamo ilit koji je nastao dijagenetskim procesima u sedimentima bogatih organskom materijom, pri čemu je temperatura bila preniska za formiranje muskovita koji nastaje na nešto višim temperaturama. Isti trend pojavljuje se i na uzorku SP2 bez karbonata i uzorku SP1 dno.

7.5. UKUPNI KEMIJSKI SASTAV

Kako je već ranije objašnjeno, ukupni kemijski sastav, „pseudototal“, određivan je metodom razaranja uzorka zlatotopkom na paralelnim uzorcima sa lokacija SP1 i SP2, prethodno usitnjenim u ahatnom tarioniku. Rezultati su prikazani tablicom 12. Neki od elemenata imaju veoma visoke koncentracije, poput magnezija, natrija, kalija i kalcija te ova metoda nije relevantna za njihovo određivanje zbog baždarenja krivulje na 20 ppm-a čime smo ograničili instrument i njegovu točnost. U tablici su prikazani elementi koji su na neki način važni za naš organizam, što radi svoje esencijalnosti, što zbog toksičnosti koja može dovesti do velikih problema.

Ranije spomenuti referentni materijal (IAEA-405), pokazao je manja odstupanja u odnosu na dobivene vrijednosti od strane samog proizvođača, čime smo potvrdili točnost našeg postupka.

Tablica 12. Prikaz ukupnog kemijskog sastava (pseudototal) za SP1 i SP2.

Al (ppm)	SP1	44447,93	SP2	14656,01
Cd (ppm)		0,55		0,67
Co (ppm)		10,43		3,69
Cr (ppm)		83,09		34,67
Fe (ppm)		24111,29		12208,30
Mn (ppm)		212,41		350,47
Ni (ppm)		23,12		10,72
Pb (ppm)		32,02		13,58
Zn (ppm)		65,60		49,33
Cu (ppm)		11,40		43,31

7.6. UKUPNA SPECIFIČNA POVRŠINA I SPOSOBNOST IZMJENE KATIONA

Specifična površina i kapacitet ionske izmjene mjereni su na tri različita uzorka: SP1, SP1-dno i SP2, a rezultati su prikazani tablicom 13.

Tablica 13. Rezultati dobiveni mjerenjem specifične površine i kapaciteta ionske izmjene.

UZORAK	CEC (mmolekv/100g)	SSA (m ² g ⁻¹)
SP1	46,94	22,12
SP2	69,25	6,41
SP1 dno	44,92	29,43

7.7. UKUPNA KOLIČINA SUMPORA U UZORKU

Eschka metoda, kojom je određivana ukupna količina sumpora u uzorku dobiven je postotak sumpora prikazan tablicom 14 sa srednjom vrijednošću od 2,5% i standardnom devijacijom od 0,195, što je veoma pogodno za danju uporabu u kozmetičke i medicinske svrhe.

Tablica 14. Prikaz rezultata tri paralelna mjerenja količine sumpora za SP1.

Uzorak	Ukupna količina sumpora (%)
SP1	2,747
	2,404
	2,412

8. RASPRAVA

Peloidi, odnosno ljekovito blato, našlo je svoju primjenu u medicini. Njegova terapijska svojstva mogu biti posljedica fizičkih i kemijskih karakteristika tog sedimenta, kao i bioloških karakteristika koje su najčešće posljedica metaboličkih procesa organizama prisutnih u sedimentu (dijatomeja, cijanobakterija i slično). Rast i razvoj navedenih organizama, kao i metabolički procesi, također ovise o prirodnim uvjetima okoline (Gomes et al., 2013). Prema Gomesu i suradnicima, razvoj organizama može ovisiti i o tipu minerala koji se nalazi u sedimentu jer sedimenti bogati smektitima pokazuju mnogo manji udio organizama nego ostali, što utječe na dermatološku i kozmetičku primjenu, no s druge strane pomaže u oralnoj primjeni kod želučano-crijevnim i ostalih gastroenteroloških problema. Gline su izuzetno korisne jer mogu zadržavati veliku količinu vlage. U sebe mogu ugraditi mnogo toksičnih elemenata i na taj način ih uklanjaju iz okoliša ili u ovom slučaju kože pacijenata, a najčešće nastaju pri blago povišenim temperaturama, pri čemu različiti izvori elemenata daju različite vrste glina (Dong, 2012.). Također, u sedimentu se razvijaju i bakterije koje mijenjaju fizički i kemijski sastav sedimenta. Zbog različite primjene peloida, treba razmotriti svaku komponentu njihova sastava, način nastanka, strukturu i površinu da bismo izbjegli štetne posljedice.

Granulometrijski gledano, uzorci SP1 i SP2 prema Atterbergu sadrže više od 50% pjeskovite komponente, dok je udio gline 4-5%. Lokacija SP1, na dubini od 10 centimetara (SP1 dno), koja je također analizirana, ima mnogo manji udio pjeskovite komponente, točnije oko 30%, dok udio gline iznosi 10%, pratimo li tablicu 7. Prema Matike et al. (2011), postotak pjeskovite komponente trebao bi biti mnogo manji u odnosu na gline i silt, odnosno glinovita i siltna komponenta moraju prevladavati u uzorku kako on ne bi bio pregrub za korištenje u kozmetičke i dermatološke svrhe i ne bi naštetio koži. Isti autor navodi i kako kozmetički i dermatološki centri najčešće koriste peloidne koji imaju više od 20% glinovite komponente jer time imaju i veći kapacitet izmjene kationa i bolje čišćenje organizma od toksina. Ukoliko su pjeskovite čestice porijeklom od materijala čija je tvrdoća veoma mala, on neće škoditi, no prema istraživanju koje je provedeno za ovaj diplomski rad, uviđamo kako SP1, SP1 dno i SP2, sadrže kvarc, aragonit, halit i kalcit. Tvrdoća kvarca prema Mohsovoj skali iznosi 7, dok su tvrdoća aragonit, halita i kalcita redom: 3,5-4, 2, 3 (Bermanec, 1999). Kvarc je veoma tvrd mineral koji može jako naštetiti koži te se peloidi koji sadrže

mnogo kvarca ne koriste često u medicinske svrhe (Ngole et al, 2010). Od naših uzoraka, samo SP1 dno, uzorak koji je uzet na dubini sedimenta od cca 10-ak centimetara, sadrži takve karakteristike. Prema Vaniale et al. (2007), sediment za medicinsku uporabu mora biti gladak, fine tekstura te nikako ne smije biti abrazivan za kožu, međutim, ako ima više pjeskovite komponente, ona može biti uklonjena iz uzorka te se takav sediment, ukoliko pogoduje po svim ostalim karakteristikama, može koristiti u medicinske i dermatološke svrhe (Eigbike et al, 2016). Kao što je već ranije navedeno, usko povezano sa sadržajem glina u sedimentu je i kapacitet izmjene kationa, a što je on veći, to će biti bolje čišćenje organizma ukoliko se takav sediment koristi u kozmetičke i dermatološke svrhe, odnosno ako je njegova primjena lokalna. Na kapacitet izmjene kationa utječe sastav samog sedimenta, pri čemu je poznavanje nekih koncentracije iona u tlu veoma važno za određivanje namjene nekog tla ili u ovom slučaju korištenje peloida u ljekovite svrhe. Iako postotak frakcije gline nije prevelik, izdvajanjem frakcije manje od 2 mikrometra te uklanjanjem karbonatne komponente, utvrdili smo kako naši uzorci sadrže muskovit/ilit te kaolinit i klorit. Minerali glina imaju mnoge korisne funkcije u okolišu, poput uklanjanja štetnih tvari iz tla, uklanjanja tvari, prvenstveno pesticida iz vode ili kod gradnje biomembrana na odlagalištima otpada. Međutim, vezano uz ovu tematiku, ono uvelike pomažu kod uklanjanja toksičnih elemenata sa kože (Dong, 2012) ili prijenosa korisnih elemenata na našu kožu. Također, imaju veliku sposobnost zadržavanja topline (Mihelčić et al., 2012) što pridonosi poboljšanju cirkulacije. Poznato je kako kaolinit ima nizak kapacitet ionske izmjene, 3-15 mmolekv/100g (Khlaifat et al., 2010; Borden et al., 2001). S druge strane, veliki udio organske komponente može uvelike povisiti kapacitet ionske izmjene jer organska tvar na sebe može privući mnogo elemenata te je njen kapacitet ionske izmjene 150 – 400 mmolekv/100g (Kapelj, 2010). Naši uzorci imaju relativno visok kapacitet ionske izmjene, a on iznosi oko 47 mmolekv/100g za SP1, samo 2 mmolekv/100g manje za SP1 dno, dok SP2 ima kapacitet ionske izmjene oko 70 mmolekv/100g. Ukoliko je kapacitet izmjene kationa (CEC) manji od 15mmolekv/100g za neki sediment, on neće imati sposobnost apsorpcije toksina i ostalih štetnih elemenata koje želimo ukloniti sa kože, međutim, može na kožu prenijeti svoje korisne elemente (Matike et al., 2011). U ovom slučaju, naš istraživani sediment bi mogao imati veliku sposobnost čišćenja organizma i opskrbe organizma korisnim elementima. Usko povezano sa kapacitetom ionske izmjene je i specifična površina materijala. Kako je ranije

navedeno kod rezultata ovog istraživanja, njihov međusobni odnos ovisi o vrsti minerala glina, odnosno o naboju i elektrostatskim silama, ali najčešće su proporcionalne, što vidimo na primjeru kaolinita čiji je kapacitet ionske izmjene 3-15 mmolekv/100g (Kapelj, 2010), a specifična površina $10\text{-}20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (Santamaria et al, 2002). Međutim, ovaj proporcionalan omjer može se narušiti prisutnošću drugih elemenata i sastojaka u sedimentu. Rezultati dobiveni istraživanjem pokazuju kako SP1 i SP1 dno imaju specifičnu površinu oko 22, odnosno $29,5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dok SP2, koje je imalo kapacitet ionske izmjene oko 70 mmol/ekv/100g, ima dosta manju specifičnu površinu: $6,41\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Na visok kapacitet ionske izmjene, a nisku specifičnu površinu može ukazivati velika količina organske tvari. Iz rezultata diplomskog rada Rosandić (2016), vidimo kako SP1 ima manje organske komponente od SP2: SP1 11,63%, dok SP2 ima 16,67% organske tvari. Ti rezultati mogu ukazivati na to da SP1 ima minerale glina koji podižu iznos specifične površine, a s organskom tvari i kapacitet ionske izmjene, dok SP2 sadrži više minerala koji nam ukazuju na nisku specifičnu površinu (poput kaolinita), ali s druge strane imamo visok udio organske tvari čime dobivamo visok kapacitet ionske izmjene. Usko povezano sa velikom količinom organske tvari je i količina sumpora u sedimentu. Iritacije na koži, gljivične infekcije, akne, reuma, psorijaza i ostale bolesti, mogu biti liječene sumporom te se smatra da je on jedan od najvažnijih elemenata gledajući sa strane ljekovitosti (Komar et al., 2015; Harari, 2012). S obzirom na to da njegova prisutnost pomaže velikom broju različitih bolesti, to bismo mogli reći i za naš sediment jer sadrži veliki udio sumpora, prosječno 2,5%. Prema mineraloškoj analizi nisu nađeni minerali koji sadrže sumpor u svom sastavu (npr.pirit), pa pretpostavljam da on dolazi od organske tvari. Prilikom terenskog uzorkovanja, kao i analiza provedenih u laboratoriju, uočen je intenzivan, neugodan miris sedimenta koji također ukazuje na prisutnost sumpora u uzorku.

Što se tiče ostalih elemenata (Al, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Ag, Cu), oni su određeni metodom atomske emisijske spektroskopije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES). Elementi od interesa su oni koji mogu naštetiti našem organizmu u smislu toksičnosti ili pak oni koji su esencijalni za naše preživljavanje. Neki od elemenata mogu biti oboje: esencijalni u malim količinama, a toksični u velikim. Tako su elementi poput bakra, nikla i cinka esencijalni u malim količinama, ali toksični u velikim, dok su kadmij, olovo i krom toksični i u veoma malim količinama (Komar et al., 2015), pri čemu je Cr^{3+} esencijalan, a Cr^{6+} toksičan (Komar et al., 2014).

Ako uspoređujemo koncentracije naših elementa s koncentracijama elemenata u sedimentima Jadrana (Dolenec et al., 1998), vidimo kako su iznosi dobiveni u ovom radu za većinu elemenata mnogo manji od ukupne količine za sjeverni Jadran kod većine elemenata (tablica 15).

Tablica 15. Usporedba koncentracija elemenata u SP1 i SP2 sa Sjevernim Jadranom i Lokacijom 70 koja se nalazi ispred obale otoka Paga.

Al (%)	SP2	1,47	SP1	4,44	Sjeverni Jadran (Dolenec et al., 1998)	4,23	Lokacija 70 (Dolenec et al., 1998)	3,7
Cd (ppm)		0,67		0,55		-		-
Co (ppm)		3,69		10,43		7		5
Cr (ppm)		34,67		83,09		74		73
Fe (%)		1,22		2,40		2,09		1,79
Mn (ppm)		350,47		212,41		462		242
Ni (ppm)		10,72		23,12		45		34
Pb (ppm)		13,58		32,02		18		27
Zn (ppm)		49,33		65,60		75		64
Ag (ppm)		0,00		0,00		0,8		0,9
Cu (ppm)		43,31		11,40		18,6		15

Prema ICH (The International Council for Harmonisation), elementi se svrstavaju u 3 razreda prema kojima određujemo koliko je neki element toksičan ili potencijalno toksičan za ljudsko zdravlje. U prvi razred te klasifikacije spadaju elementi s veoma malim dopuštenim koncentracijama ili elementi čija prisutnost ne smije biti dozvoljena u nekom proizvodu, a to su: arsen, kadmij, živa i olovo. Drugi razred dijeli se na kategoriju „A“ i „B“. „A“ kategorija podrazumijeva elemente koji su češći u okolišu te postoji povećana mogućnost njihovog pronalaska u kozmetici i time zahtijevaju procjenu rizika, dok „B“ kategorija podrazumijeva štetne elemente, ali koji su pritom vrlo rijetki u sedimentima, odnosno nalaze se u oblicima koji nisu opasni po naše zdravlje te se njihova prisutnost rjeđe kontrolira. Kategoriji „A“ pripadaju kobalt, nikel i vanadij, dok kategoriji „B“ od najvažnijih elemenata za naše ispitivanje pripada srebro, uz mnogo drugih. Elementi u 3 klasi imaju relativno nisku toksičnost oralnim putem primjene, ali mogu izazivati probleme kod inhalacije i tu pripadaju barij, krom, litij, molibden, bakar i neki drugi. Prema ovoj klasifikaciji uviđamo koji elementi mogu biti štetni po naše zdravlje ako se s namjerom unose velike količine (što se odnosi na sve kategorije), zatim obrađuje kategorije 1 i 2A koje su štetne slučajnim unošenjem na oralan način ili inhalacijom, te 2B i kategorija 3 koje uglavnom nisu štetne ako se ne unose velike količine, s izuzetkom npr. bakra i kroma koji su opasni ako ih se udiše.

Prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje, ne postoji zakon koji specificira točne koncentracije elemenata u lijekovima, pilinzima i sličnim materijalima, međutim postoje koncentracije za određene elemente u smjesama koje ljudi svakodnevno koriste (NN 85/06 i 75/09). One su navedene za pojedine elemente, koji se smatraju najštetnijima (tablica 16) i prema njima ispitivani sedimenti, čiji su rezultati prikazani u ovom radu, sadrže povišene koncentracije nekih od elemenata.

Svi prikazani elementi imaju povišene vrijednosti kod „Öko-tex standarda“ (MDK za izravan kontakt s kožom) za 5-6, a kod nekih i desetak puta. Kadmij pokazuje rezultate unutar dopuštenih granica u svim ostalim kategorijama, kao i nikal. Olovo ima povišene vrijednosti za SP1 u svim kategorijama, kao i krom, dok u SP2 imamo povišene koncentracije olova u kategoriji proizvoda za čišćenje zubi i njegu zubne šupljine, a krom pokazuje koncentracije u zadanim granicama. Prema EMEA (2008), dopuštene koncentracije za krom su manje od 25 mg/kg. Klasifikacije, odnosno dopuštene količine pojedinih elemenata se razlikuju s obzirom na državu i zakone, pa je teško odabrati pravovaljanu.

Tablica 16. Prikaz dozvoljenih koncentracija u proizvodima široke primjene i tekstilu koji dolazi u izravan kontakt s kožom.

Analizirani element	Proizvodi za čišćenje zubi i njegu zubne šupljine (NN 85/06 i 75/09)	Proizvodi za uljepšavanje i bojenje usnica (NN 85/06 i 75/09)	Proizvodi za uljepšavanje i bojenje područja oko očiju, i ostala dekorativna kozmetika (NN 85/06 i 75/09)	SP1	SP2	Öko-tex standard 100 (MDK za odjeću koja je u izravnom kontaktu s kožom)
Kadmij (mg/kg)	1	2	5	0,55	0,67	0,1
Olovo (mg/kg)	10	20	30	32,02	13,58	1
Krom (mg/kg)	50	50	50	83,09	34,67	2
Nikal (mg/kg)	50	50	50	23,12	10,72	4

Što se tiče ostalih elemenata koji nisu navedeni u tablici, iz rezultata prvenstveno vidimo visoke iznose magnezija, natrija, kalija, kalcija, a oni su najčešće

sadržani u vapnencima i glinama čije je postojanje dokazano terenski, kalcimetrijom te XRD metodom. Što se tiče aluminija, njegova visoka koncentracija podudara se s rendgenogramima i mineralima koji u svom sastavu sadrže ovaj element. Kobalt nema značajno povišene koncentracije u odnosu na Sjeverni Jadran, no prema Öko-tex standardu 100, dozvoljena koncentracija može biti maksimalno 4 mg/g, što znači da su naši uzorci u dopuštenim granicama (SP2 0,004 mg/g; SP2, 0,010mg/g). Bakar ima velike varijacije između SP1 i SP2 te su njegove koncentracije povišene u odnosu na Sjeverni Jadran. Prema Öko-tex standardu 100, dozvoljena koncentracija može biti maksimalno 50 mg/kg što znači da je u SP2 koncentracija povišena, dok je SP1 u dopuštenim granicama. Količine željeza, mangana i cinka u našim uzorcima su otprilike isti ili niži u odnosu na rezultate u Jadranu. Sva tri elementa su potreban za normalan razvoj i funkciju organizma, međutim mangan i željezo mogu biti, u visokim količinama, toksični. Dopuštena koncentracija za željezo je 200mg/kg, dok je trovanje manganom uglavnom ograničeno samo na rudare.

Međutim, bez obzira na neke povišene koncentracije elemenata u odnosu na standarde, determinacija ukupnog sastava i količine elemenata ne može govoriti o mobilnosti, biodostupnosti i štetnosti na organizme. Ona samo daje uvid u ukupnu količinu nekih tvari. Da bismo odredili je li ta količina biodostupna, odnosno dostupna za organizme u blizini, potrebno je provesti sekvencijalnu analizu po koracima i uvidjeti kolika je stvarna štetnost. Naime, postoje elementi koji su čvrsto vezani u određenim uvjetima, no promjenom uvjeta u ukolišu oni se mogu osloboditi i na taj način biti dostupni za organizme u blizini. Sekvencijalnom analizom dobili bismo uvid u oslobađanje elemenata promjenom uvjeta na način da izdvajamo frakcije kroz korake i pratimo njihove oslobođene količine: izmjenjiva frakcija i frakcija vezana za karbonate, frakcija vezana za Fe–Mn oksidohidrokside i frakcija vezana za organsku materiju te rezidualni dio. Ono što sa sigurnošću mogu reći nakon analize pseudototala metodom razaranja uzorka zlatotopkom, da neki od ovih elemenata mogu uvelike štetiti našem organizmu, a u prirodu mogu doći prirodnim putem (trošenjem stijena) ili antropogenim putem. Antropogenim putem najčešće dolaze elementi poput olova (ispiranjem cesta), zatim arsen i bakar koji su česti u poljoprivredi, dok ostale elemente poput kobalta, nikla, cinka, aluminija, kalija, kalcija magnezija i željeza povezujemo s prirodnim uvjetima.

Minerali glina, prvenstveno smektititi, ali i ostali, imaju veliki utjecaj na liječenje i korištenje peloida, međutim ne moraju biti presudni. Karbonati također imaju veliki

utjecaj jer stimuliraju potkožnu cirkulaciju i optimalnu zaštitu epiderme (Mihelčić et al., 2012). Istraživano područje SP1 pokazalo je 29% karbonatne komponente, SP2 35%, a istraživani su i SP1 vrh s 14% i SP1 dno sa samo 1,5% karbonatne komponente. S obzirom na to da je sediment, nakon što je završeno uzorkovanje, sadržavao mnogo korijenja različitih biljaka, a sami vapnenci nastaju različitim biokemijskim i biološkim procesima ili anorganskim izlučivanjem iz morske vode (Tucker, 2001), moguće je da SP1-dno ima veoma mali postotak karbonata zbog „uptake“-a biljaka koje ga crpe za svoje životne procese ili zbog promjene pH potaknute metaboličkim procesima biljaka, a koje je moglo dovesti do otapanja karbonata. Veći udio karbonata u ostalim uzorcima poklapa se s vapnenačkim predjelom koji okružuje samo mjesto uzorkovanja, s uvjetima koji su pogodni za nastajanje karbonata (salinitet, temperatura i mala dubina bez donosa siliciklastične komponente) kao i s pH, koji za stvaranje karbonata najčešće iznosi oko 8. pH podloge raste zbog karbonatnog i bikarbonatnog iona koji reagirati sa supstratom kiselosti (H^+) u obliku ugljične kiseline, uz stvaranje vode i ugljikovog dioksida (jednadžbe 11 i 12).



Istraživani uzorci SP1 i SP2 imaju pH između 7,5-8. Optimalna pH vrijednost kože na velikom dijelu našeg lica i tijela kreće se između 4,7 i 5,75. pH voda koju koristimo je oko 7, odnosno neutralan. Blago kiseli pH pogodan je za stvaranje uvijeta nepovoljnih za rast i razvoj bakterija, međutim i u takvim uvjetima neke od njih uspijevaju, poput bakterija odgovornih za stvaranje akni na koži koje se razvijaju kod pH 6-6,5. Ukoliko bi peloidi bili previše alkalni, to bi dovodilo do isušivanja i iritacija na koži. Zato se najpogodnijim za korištenje smatraju peloidi čiji je pH između 6,6 i 8 (Matike et al., 2011). Prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje proizvodi koji se nakon kratkog vremena odstranjuju s kože, kose ili noktiju, a služe za čišćenje lica i tijela, kako je slučaj kod istraživanih uzoraka, smiju imati pH vrijednost 3,0 – 9,0, osim proizvoda koji služe za profesionalnu uporabu, i koji mogu imati pH od 2,5, a iza kojih se obvezatno koriste sredstva za neutralizaciju (NN 85/06 i 75/09). Prema tome, istraživani sedimenti imaju pH koji je po navedenom pravilniku prihvatljiv za kozmetičke svrhe.

Rezultati provedenih analiza uspoređeni su s lokacijom „Makirina“ (Komar et al., 2014) koja se nalazi 80-ak kilometara južnije na obali Jadranskog mora te je utvrđena sličnost među uzorcima. Granulometrijski se također radi o pjeskovitom siltu, kapacitet izmjene kationa je oko 60 mmolekv/100g dok se mineraloški sastoji od kvarca, dolomita te aragonita, halita, kalcita, muskovita/ilita, a jedina razlika što sadrže pirit. Ukupna kemijska analiza za elemente koji su analizirani u oba rada, poput Cr, Cu, Mo, Pb i Zn, također pokazuju slične vrijednosti, a u slučaju Makirine je determinirano kako ne pokazuju štetnost za okolinu.

9. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisane su kemijske i mineraloške analize provedene na sedimentima s dviju lokacija na otoku Pagu te su rezultati sagledani sa strane njihove ljeovitosti i primjene u kozmetičke svrhe. Lokacije uzorkovanja su međusobno udaljene oko 600-tinjak metara te se smatra kako je lokacija SP1 slična laguni i starijeg je postanka, dok lokacija SP2 najvjerojatnije predstavlja fazu nastanka okoliša prisutnog na lokaciji SP1. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da obje lokacije imaju slične karakteristike koje također ne odudaraju značajnije od onih utvrđenih za lokalitet „Makirina“ u Pirovačkom zaljevu.

- Granulometrijski sastav na lokaciju SP1 je 5% glinovite komponente, 43% siltne i 52% pijeskovite komponente. Lokacija SP2 ima omjer glina:silt:pijesak= 4%:40%:56%, a uzorak SP1 dno 10%:60%:30%. Pema trokomponentnom dijagramu pijesak-silt-glina, SP1 i SP2 imenovani su kao siltozni pijesak, dok je SP1 dno imenovano kao pjeskoviti silt.
- Udio karbonata za lokaciju SP1 i SP2 iznosi 29%, odnosno 35% karbonatne komponente, dok SP1 vrh ima 14%, a SP1 dno ima samo 1,5% karbonata što pripisujemo utjecaju biljka i ostalih organizama koji svojim životnim procesima utječu na udio karbonatne.
- pH u analiziranim uzorcima (SP1, SP2 i SP1 dno) je blago lužnat (oko 8 za SP1 i SP2 te 7,3 za SP1 dno), a vrijednosti su prihvatljive i prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje.
- Ukupni mineralni sastav SP1 sastoji se od kvarca, halita, kalcita, Mg kalcita i aragonita, dok SP2 sadrži iste minerale uz dodatak grafita. Uzorak pod nazivom SP1 dno sadrži kvarc, halit te muskovit/ilit. Uzorci SP1 i SP2 iz kojih je uklonjena karbonatna komponenta imaju isti sastav: kvarc, grafit, ilit i muskovita/ilita. Nakon uklanjanja frakcije manje od 2 μ m vidimo kako svi uzorci sadrže muskovit/ilit te kaolinit i/ili klorit. Može se zaključiti kako je mineralni sastav s lokacija SP1 i SP2 sličan.
- Kapacitet ionske izmjene za analizirane uzorke iznosi oko 47 mmolekv/100g za SP1, a samo 2 mmolekv/100g manje za SP1 dno.
- Rezultati analize specifične površine pokazuju kako SP1 ima specifičnu površinu 22 m²g⁻¹, SP1 dno 29,5 m²g⁻¹, dok SP2 ima veoma malu specifičnu površinu: 6,41

m^2g^{-1} . Na visok kapacitet ionske izmjene, a nisku specifičnu površinu može ukazivati velika količina organske tvari.

- Analizirani sediment sadrži veliki udio sumpora, prosječno 2,5%, što je utvrđeno Eschka metodom.
- Ukupan kemijski sastav (pseudototal) određen je metodom razaranja uzorka zlatotopkom na uzorcima s lokacija SP1 i SP2. Rezultati su uspoređeni s dopuštenim koncentracijama u proizvodima za njegu, tekstilu i kozmetici te pokazuju blago povišene koncentracije, prvenstveno za krom i olovo.

Prema svim sakupljenim informacijama, sediment iz uvale Segal na otoku Pagu mogao bi biti pogodan za korištenje u medicinske i kozmetičke svrhe. Međutim, potrebno je provesti više analiza, prvenstveno vezanih uz toksičnost i bakteriološku (biološku) aktivnost, odnosno promotriti sediment iz više različitih stajališta kako bi se dobio detaljniji uvid u potencijalnu korisnost.

10. LITERATURA

- ASTM E775-87(1996): Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1996, 277-280. (www.astm.org)
- Bermanec, V. (1999): Sistematska mineralogija-mineralogija nesilikata. Zagreb:Targa, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 264 str.
- Borden, D., Giese, R.F. (2001): Baseline studies of clay minerals society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method, *Clays and Clay Minerals*, Vol.49, No. 5, 444-445.
- Boss, C.B., Fredeen, K.J. (2004): Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3rd Edition, Perkin Elmer, 1.1-2.12.
- Butorac, A. (1974): Reakcija lucerne (*Medicago sativa* L.) na gnojdbu sumporom, *Agronomy journal*, Vol.36 No.1-2, Zagreb.
- Carretero, M.I. & Lagaly, G. (2007): Clays and health: An introduction, *Applied clay science* 36, 1-3.
- Carretero, M.I. (2002): Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, *Applied Clay Science* 21, 155-163.
- Dolenec, T., Faganeli, J., Pirc, S. (1998): Major, Minor and Trace Elements in Surficial Sediments from the Open Adriatic Sea: A Regional Geochemical Study, *Geologia Croatica*, 51/1, Zagreb 59-73.
- Dong, H. (2012): Clay-Microbe Interactions and Implications for Environmental Mitigation, *Elements*, Vol.8, 113 – 118.
- Duplančić Leder, T., Ujević, T., Čala, M. (2004): Duljine obalne crte i površine otoka na hrvatskom dijelu Jadranskog mora određene s topografskih karata mjerila 1:25 000. *Geoadria*, Vol. 9, No. 1, 5-32.
- Eigbike, O.C., Anegebe, B. Obomese F., Megbuluba, T. (2016): Geochemical, physico-chemical and mineralogical characterization of clayey soils used traditionally as therapeutic and cosmetic ingredients in Edo state Nigeria, *IIARD-International Journal of Geography and Environmental Management*, Vol. 2, No.1, 1-15.
- EMA- European Medicines Agency, Guideline on the Specification Limits for Residual Metal Catalysts for Metal Reagents.
- Faričić, J. (2003): Otok Pag na starim kartografskim prikazima. *Geoadria*, Vol. 8/1, 47-126.
- Gerencser, G., Muranyi, E., Szendi, K., Varga, C. (2010): Ecotoxicological studies on Hungarian peloids (medicinal muds), *Applied Clay Science* 50, 47-50.
- Gomes, C., Carretero, M.I., Pozo, M., Maravera, F., Cantista, P., Armijo, F., Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R. (2013): Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary, *Applied Clay Science* 75-76, 28-38.
- Harari, M. (2012): Beauty is not only Skin Deep: the Dead Sea features and cosmetics, *Anales de Hidrología Médica*, Vol. 5, No.1, 75-88.

ICH- International Conference on Harmonisation Q3D, Guideline for elemental impurities,
http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q3D/Q3D_Step2b.pdf

Ivanišević, G. & Čepelak, R. (1997): Prirodni ljekoviti činitelji u Republici Hrvatskoj, Natural health factors in Croatia; Fiz.med i rehab. 14 (1-2), 23-34.

Kapelj, S. (2010): Geokemija voda u upravljanju vodama, inženjerstvu okoliša i geoinženjerstvu, Geotehnički fakultet u Varaždinu, Sveučilište u Zagrebu, 43-62.

Ketterings, Q., Reid, S., Rao, R. (2007): Cation Exchange Capacity (CEC), Agronomy Fact Sheet Series, Fact Sheet 22, Department of Crop and Soil Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University, 1-2.

Khlaifat, A., Al-Khashman, O., Qutoba, H. (2010): Physical and chemical characterization of Dead Sea mud, Materials Characterization 61, 564-568.

Komar D., Dolenec, T., Dolenec, M., Vrhovnik, P., Lojen, S., Lambaša Belak, Ž., Kniewald, G., Rogan Šmuc, N. (2015): Physico-chemical and geochemical characteristics of the Makirina Bay peloid mud and its evaluation for potential use in balneotherapy (N Dalmatia, Republic of Croatia), Indian Journal of Traditional Knowledge, Vol 1(1), 5-12.

Komar D., Dolenec, T., Vrhovnik, P., Rogan Šmuc, N., Lojen, S., Kniewald, G., Matešić, S.S., Lambaša Belak, Ž., Dolenec, M. (2014): Peloid iz zaliva Makirina (Severna Dalmacija, Republika Hrvatska)-njegova potencijalna uporaba v balneoterapiji, Geologija 57/2, Ljubljana, 167-176.

Kristek S. (2007): Agroekologija: predavanja prilagođena studentima stručnih studija smjerova Hortikultura i Ratarstvo. Poljoprivredni fakultet Osijek, 48-49.

Magaš, D. (2000): Contribution to the knowledge of the geographical characteristics of the Pag Island. Geoadria, Vol. 5, 5-48.

Majcen, Ž., Korolija, B. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Zadar (L 33-139). Savezni geološki zavod, Beograd. 5-38.

Majcen, Ž., Korolija, B., Sokač, B., Nikler, L. (1970): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Zadar, L 33-139. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Mamužić, P., Milan, A. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Rab (L 33-144). 5-32, Savezni geološki zavod, Beograd.

Mamužić, P., Sokač, B. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za listove Silba i Molat (L 33-126, L 33-138). 5-38, Savezni geološki zavod, Beograd.

Mamužić, P., Sokač, B., Velić, I. (1970): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Silba, L 33-126. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Ma'or, Z., Halicz, L., Portugal-Cohen, M., Zanotti Russo, M., Robino, F., Vanhaecke, T., Rogiers, V. (2015): Safety evaluation of traces of nickel and chrome in cosmetics: The case of Dead Sea mud, Regulatory Toxicology and Pharmacology 73, 797-801.

Matike, D. M. E., Ekosse, G. I. E. Ngole, V.M. (2011): Physico-chemical properties of clayey soils used traditionally for cosmetics in Eastern Cape, South Africa, International Journal of the Physical Sciences , Vol. 6(33), 7557 – 7566.

Mihelčić, G., Kniewald, G., Ivanišević, G., Čepelak, R., Mihelčić, V., Vdović, N. (2012): Physico-chemical characteristics of the peloid mud from Morinje Bay (eastern Adriatic coast, Croatia): suitability for use in balneotherapy, (journal article), *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 34, 2, 191-198.

Missouri State University, Ozarks Environmental and Water Resources Institute (OEWRI) (2008): Standard Operating Procedure for: LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer Operation (Particle Sizer R01.doc). (http://oewri.missouristate.edu/assets/oewri/particle_sizer_r01_final_.pdf).

Mudrovčić, S. & Rezić, I. (2014): Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, *International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile*, 54-65. (<http://www.ttf.unizg.hr/tedi/pdf/TEDI-4-4-51.pdf>.)

Ngole, V.M., Ekosse, G.E., De Jager, L., Songca, S.P.(2010): Physicochemical characteristics of geophagic clayey soils from South Africa and Swaziland, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 9 (36), 5929-5937.

Öko-tex standard 100: https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/concept/oeko_tex_standard_100/oeko_tex_standard_100.xhtml

Potpara, Z.R., Vučurović, S.R., Marstijepović, N.Đ., Bojović, D.R. (2011): Sastav mineralnog blata-peloida iz Ulcinjske solane, *Medicinske časopis* 45 (1), 13-15.

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje, NN 85/06 i 75/09, 23. rujna 2009, Zagreb.

Rosandić, A. (2016): Usporedba kemijskih analitičkih metoda pri određivanju biopristupačnosti i biodostupnosti potencijalno toksičnih, *Sveučilište u Zagrebu*, 1-43.

Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E. (2002): Specific surface: determination and relevance, *Can. Geotech. J.* 39: 233–241.

Sokač, B., Nikler, L., Velić, I., Mamužić, P. (1974): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Gospić, K 33-127. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Sokač, B., Ščavničar, B., Velić, I. (1976): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Gospić (K 33-127). 5-53, Savezni geološki zavod, Beograd.

Šinkovec, B. & Sokač, K. (1981): Boksiti starijeg paleogene na otocima sjevernog Jadrana [The Early Paleogene Bauxites of North Adriatic Islands – in Croatian, with an English Abstract]., *Geol.vjesnik*, 33, 213–225.

Tišljar, J. (2001): Sedimentologija karbonata i evaporita. Institut za geološka istraživanja-Zagreb, Zagreb, 375.

Tucker, M.E. (2001): *Sedimentary Petrology*.-Blackwell Sci. Publ, Oxford, 261 str., prijevod Medunić, G. (2008): *Petrologija sedimenata*. AZP Grafis, Samobor, 261.

Vrhovnik, P., Dolenc, T., Rogan Šmuc, N. (2015): Geochemical characterization and environmental status of Makirina Bay sediments (northern Dalmatia, Republic of Croatia), *Geologia Croatica*, 68/1, Zagreb, 79-92.

Wikipedia-mangan: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan>

Williams, A. (2007): *Spa Bodywork: A Guide for Massage Therapists*, Lippincott Williams & Wilkins, Chapter 9-Fangothrapy, 1-21.

Wyse, E., Sabine, A., De Mora, S.J. (2004): Characterisation of trace elements and methylmercury in an estuarine sediment reference material, IAEA-405, Journal of Environmental Monitoring, Monaco, 47-57.

Wyse, E.J., Coquery, M., Azemard, S., De Mora, S.J. (2004): Characterisation of trace elements and methylmercury in an estuarine sediment reference material, IAEA-405, Journal of Environmental Monitoring, 6, 48-57.

Žigovečki Gobac, Ž. (2010): Doktorska disertacija: Kristalokemijska svojstva romboedrijskih karbonata iz rudnika Stari trg, Trepča, Kosovo. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1-37 str.

POPIS SLIKA

- Slika 1.** Uvala Segal na otoku Pagu.
- Slika 2.** Prikaz amonita (Paleontološka zbirka GPZ-a).
- Slika 3.** Prikaz lokacija SP1 i SP2 (Satelitski snimak; Google Earth).
- Slika 4.** Geološka karta istraživanog područja otoka Paga (prema Mamužić i dr., 1970; Sokač i dr., 1976.).
- Slika 5.** Prikaz sedimenta na mjestu uzorkovanja (oksidirana površina).
- Slika 6.** Laserski difrakcijski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320); Institut Ruđer Bošković.
- Slika 7.** Shematski prikaz rada laserskog granulometra.
(http://oewri.missouristate.edu/assets/oewri/particle_sizer_r01_final_.pdf)
- Slika 8.** Scheiblerov kalcimetar (MPZ).
- Slika 9.** Philips PW3040/60 X'Pert PRO (PMF, Geološki odsjek, MPZ).
- Slika 10.** Prikaz uvjeta koji moraju biti zadovoljeni da bi došlo do difrakcije.
(<https://sk.wikipedia.org/wiki/Kry%C5%A1talografia>)
- Slika 11.** Prikaz sedimenta u kivetama prije centrifugiranja
- Slika 12.** Uređaj za centrifugu (Tehtnica/Centric 322A).
- Slika 13.** Prikaz stakalca nakon nakapavanja i sušenja pod UV lampom.
- Slika 14.** Prikaz izgleda difraktograma.
(<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/index.htm>)
- Slika 15.** Uređaj za atomsku emisijsku spektroskopiju (ICP); Zavodu za analitičku kemiju, Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.
- Slika 16.** Prikaz kiveta (lijevo) o prikaz filtriranja preko crne vrpce (desno).
- Slika 17.** Prikaz uređaja za određivanje specifične površine; Institut Ruđer Bošković.
- Slika 18.** Prikaz spaljivanja filter papira na plameniku.
- Slika 19.** Grafički prikaz raspodjele uzoraka.
- Slika 20.** Raspodjela uzoraka u trokomponentno dijagramu pijesak-silt-glina; GRADSTAT 7.0.
- Slika 21.** Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μ m za SP1.
- Slika 22.** Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μ m za SP2.
- Slika 23.** Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μ m za SP1 dno.
- Slika 24.** Prikaz mineraloškog sastava frakcije manje od 2 μ m za SP1 iz kojeg je uklonjena karbonatna komponenta.

Slika 25. Prikaz mineralološkog sastava frakcije manje od $2\mu\text{m}$ za SP2 iz kojeg je uklonjena karbonatna komponenta.

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalni i kemijski uvjeti izlučivanja karbonata.

Tablica 2. Veličina čestica tla prema Atterbergu (Tucker, 2008).

Tablica 3. Mjerilo veličine zrna sedimenta i sedimentnih stijena prema Uddenu i Wentworthu (Tucker, 2008).

Tablica 4. Prikaz sortiranosti prema Folku i Wardu (Tucker, 2008).

Tablica 5. Prikaz vrste tla s obzirom na izmjerenu pH vrijednost.

Tablica 6. Prikaz kapaciteta ionske izmjene nekih materijala (Kapelj, 2010).

Tablica 7. Prikaz rezultata prema Uddenu i Wentworthu.

Tablica 8. Prikaz rezultata prema Atterbergu.

Tablica 9. Prikaz rezultata srednje vrijednosti, sortiranosti te udjela frakcija prema Atterbergu; M-srednja vrijednost čestica, So-sortiranost; VSS-veoma slabo sortirano.

Tablica 10. Prikaz rezultata kalcimetrije sa SP1, SP2, te površinskog dijela i dna SP1.

Tablica 11. Prikaz rezultata mjerenja pH.

Tablica 12. Prikaz ukupnog kemijskog sastava (pseudototal) za SP1 i SP2.

Tablica 13. Rezultati dobiveni mjerenjem specifične površine i kapaciteta ionske izmjene.

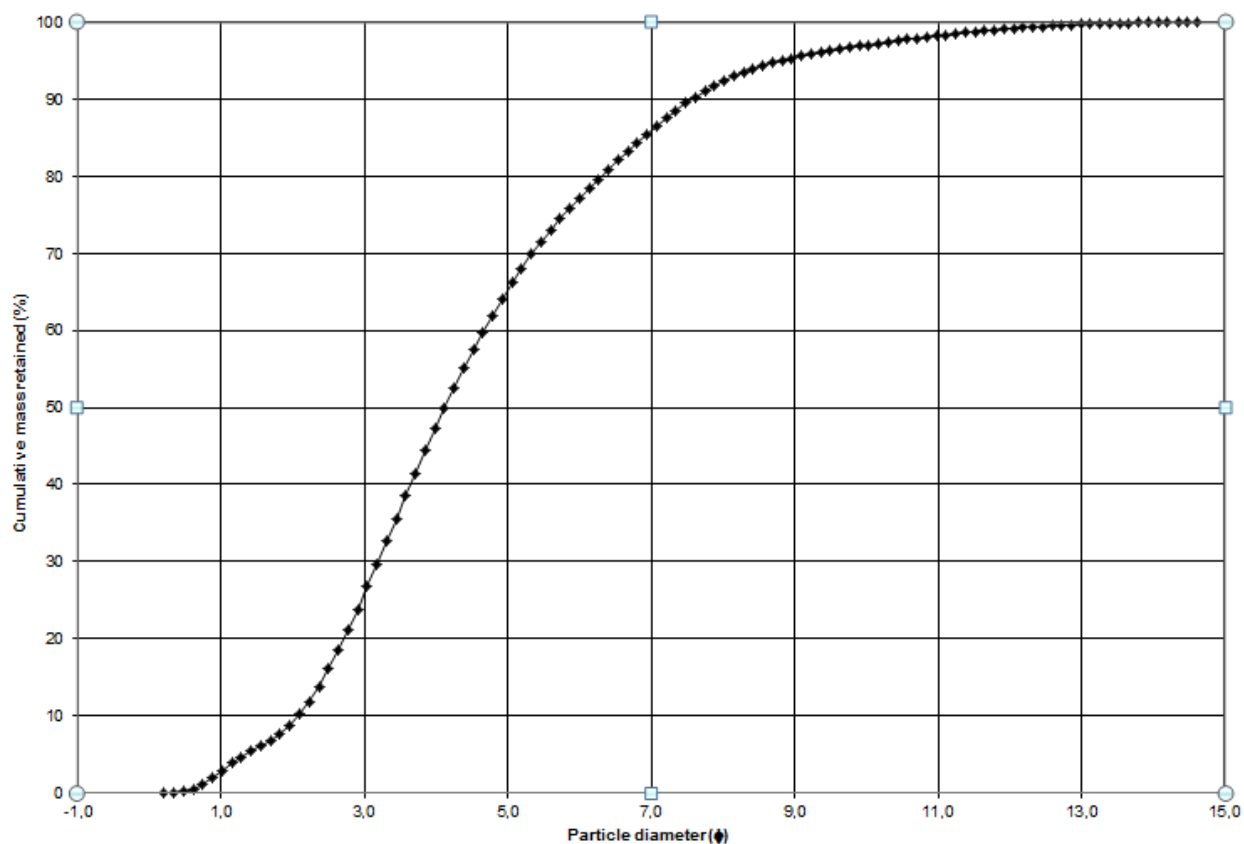
Tablica 14. Prikaz rezultata tri paralelna mjerenja količine sumpora za SP1.

Tablica 15. Usporedba koncentracija elemenata u SP1 i SP2 sa Sjevernim Jadranom i Lokacijom 70 koja se nalazi ispred obale otoka Paga.

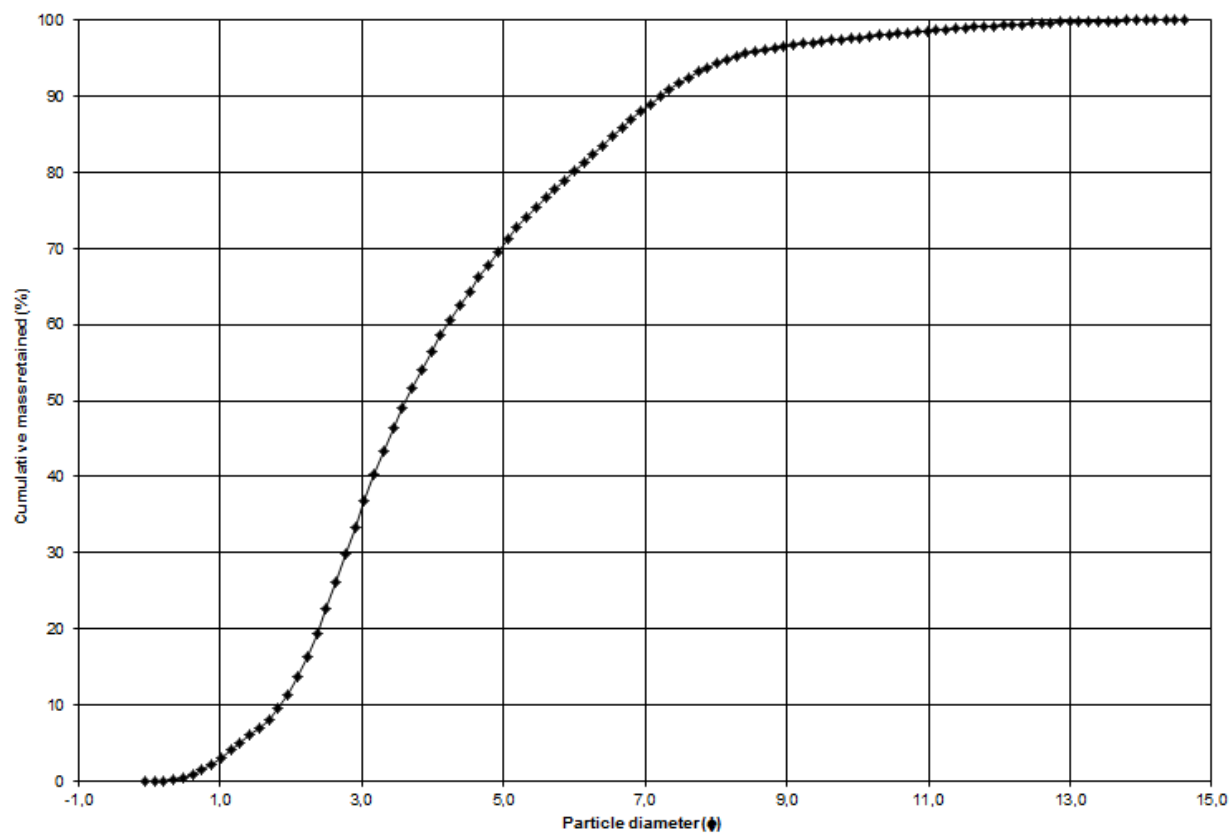
Tablica 16. Prikaz dozvoljenih koncentracija u proizvodima široke primjene i tekstilu koji dolazi u izravan kontakt s kožom.

DODATAK 1

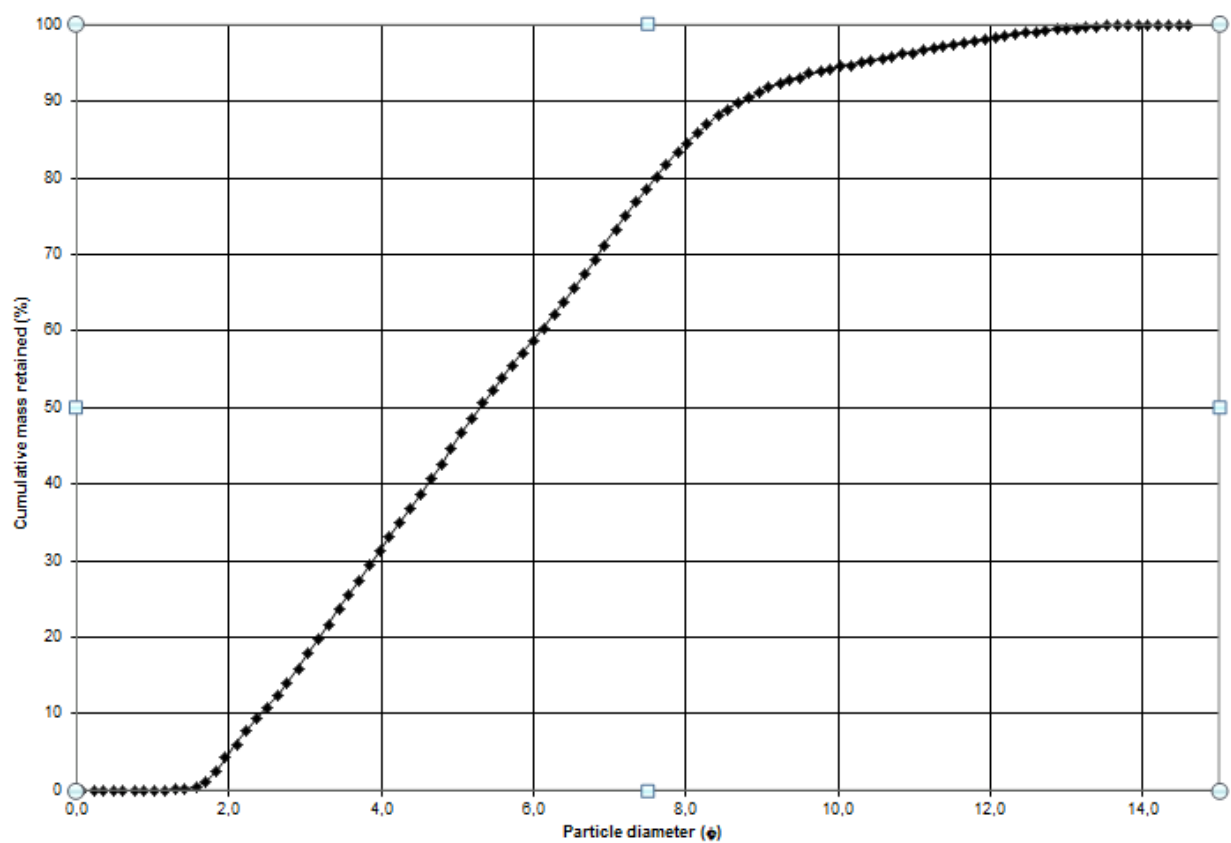
Kumulativne frekvencijske krivulje za lokacije SP1, SP1 dno i SP2.



Kumulativna frekvencijska krivulja za SP1.



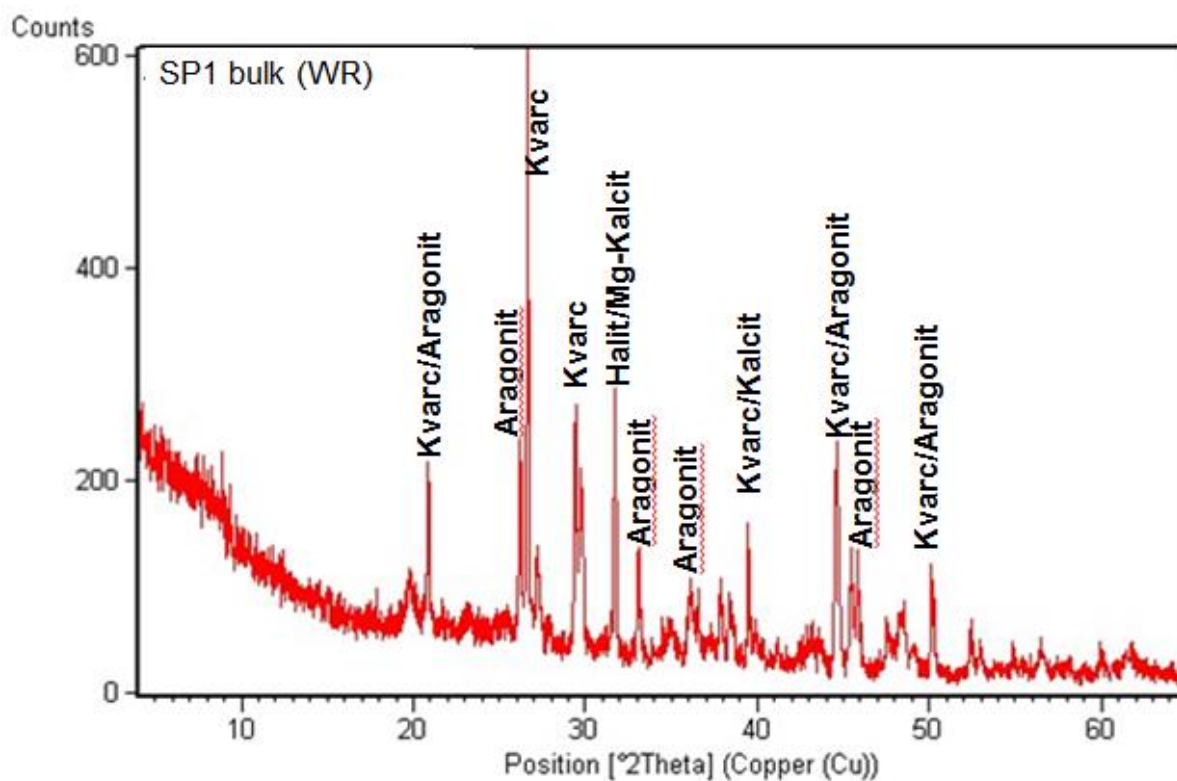
Kumulativna frekvencijska krivulja za SP2.



Kumulativna frekvencijska krivulja za SP1 dno.

DODATAK 2

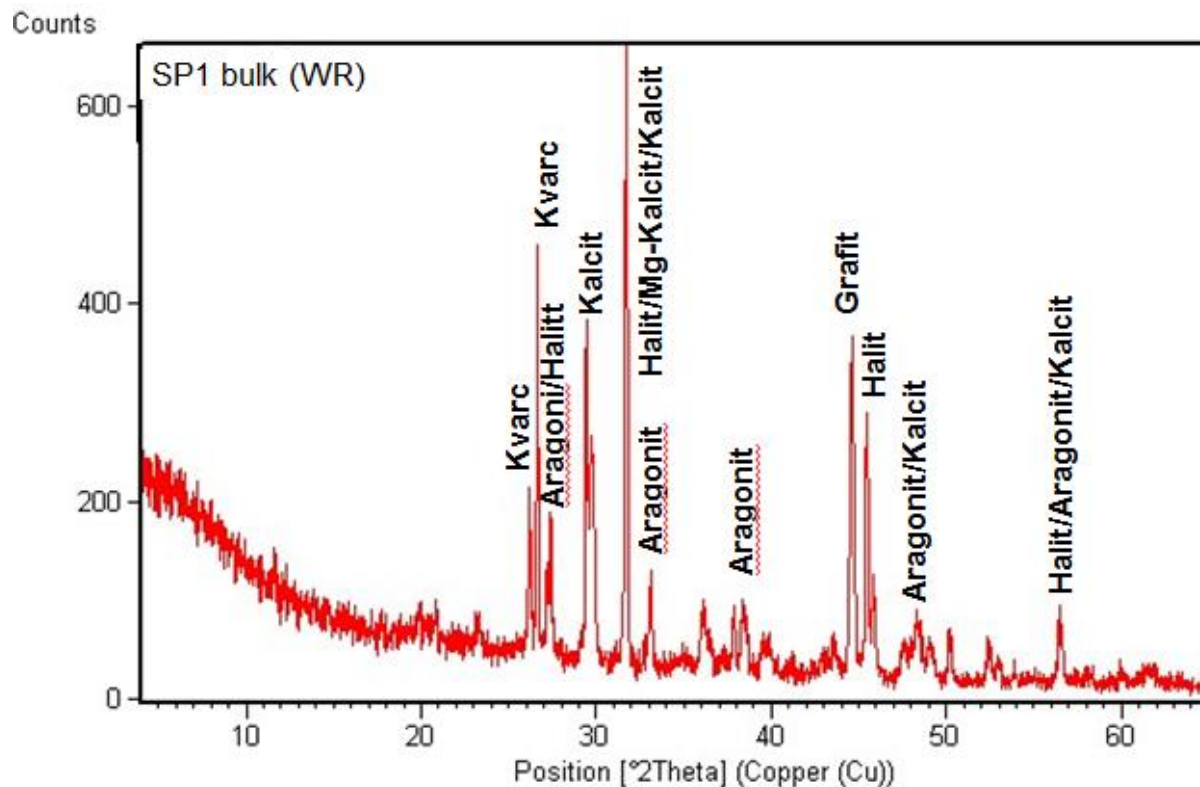
Prikaz ukupnog mineraloškog sastava SP1 s pripadajućim popisom pozicija pikova i intenziteta:



Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
19.81	4.4812	12	-
20.87	4.2567	36	Kvarc; Aragonit
26.21	3.4007	44	Aragonit
26.64	3.3467	100	Kvarc
27.20	3.2781	19	Halit; Aragonit
29.42	3.0361	50	Kalcit
29.77	3.0016	36	Mg-Kalcit
31.69	2.8232	54	Halit; Mg-kalcit
33.08	2.7083	23	Aragonit
34.97	2.5656	6	-
36.09	2.4887	16	Kalcit; Mg-kalcit; Aragonit
37.85	2.3770	16	Aragonit
38.38	2.3455	13	Aragonit
39.46	2.2839	27	Kvarc; Kalcit
39.84	2.2630	5	Mg-Kalcit
41.15	2.1937	6	Aragonit
43.57	2.0773	3	Mg-Kalcit
44.59	2.0320	47	Kalcit
45.45	1.9958	24	Halit; Aragonit

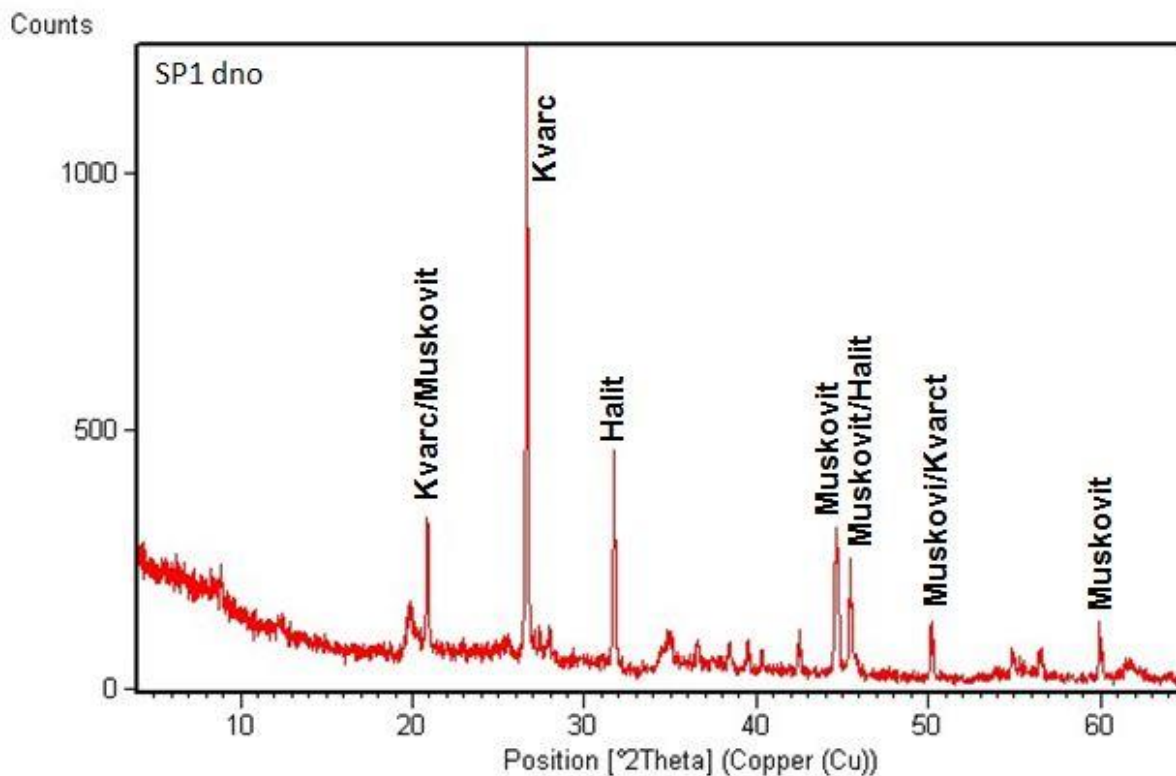
45.82	1.9803	26	Kvarc; Aragonit
47.59	1.9110	10	Kalcit; Mg-Kalcit
48.48	1.8778	13	Kalcit; Aragonit
50.15	1.8192	17	Kvarc; Aragonit
52.38	1.7469	8	Aragonit
52.99	1.7283	5	Aragonit
54.91	1.6721	2	Kvarc
56.53	1.6280	5	Halit; Kalcit; Aragonit
59.98	1.5424	5	Kvarc; Aragonit
61.60	1.5044	4	Kalcit; Mg-Kalcit; Aragonit

Prikaz ukupnog mineraloškog sastava SP2 s pripadajućim popisom pozicija pikova i intenziteta:



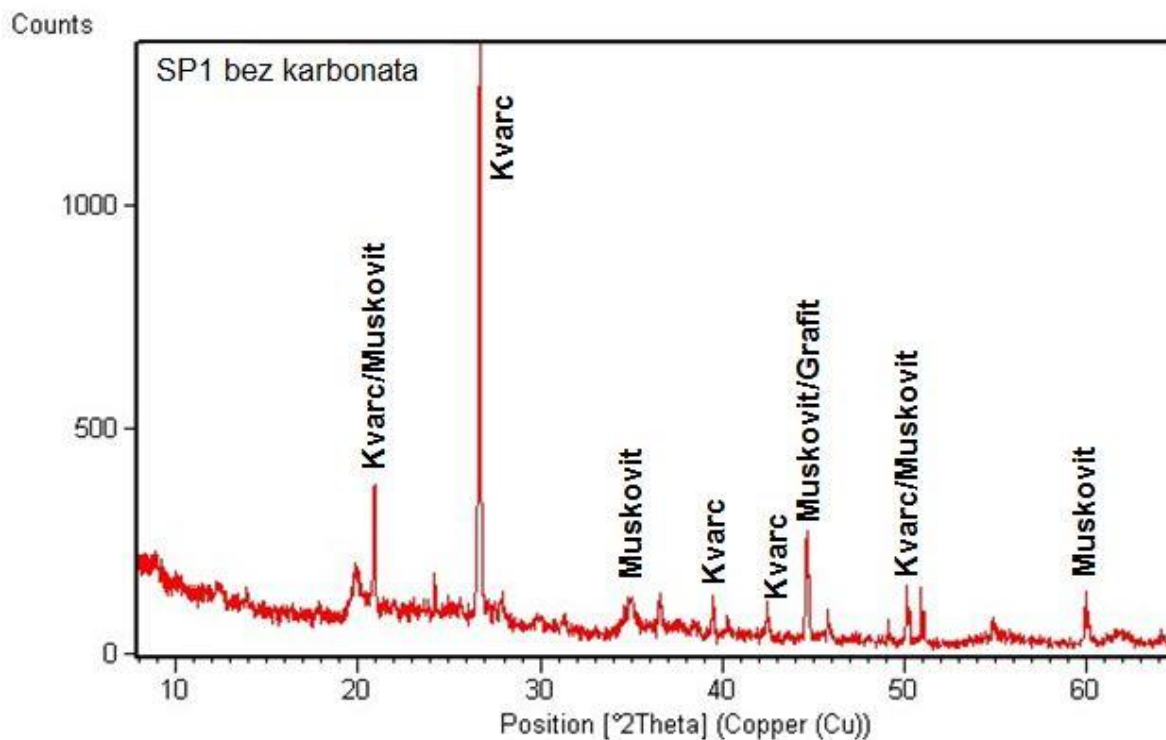
Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
20.81	4.2682	5	-
23.26	3.8247	4	Mg-kalcit; Kalcit
26.21	3.4007	25	Kvarc; Grafit
26.63	3.3478	66	Kvarc
27.40	3.2553	23	Halit; Aragonit
29.42	3.0358	54	Kalcit
29.75	3.0028	36	Mg-kalcit
31.69	2.8238	100	Halit; Mg-kalcit; Kalcit
33.10	2.7062	14	Aragonit
36.05	2.4916	10	Aragonit; Kalcit
37.85	2.3772	10	Aragonit
38.40	2.3461	13	Aragonit
39.69	2.2707	4	Mg-kalcit; Kalcit
43.63	2.0745	6	Mg-kalcit
44.60	2.0318	50	Grafit
45.41	1.9972	40	Halit
45.84	1.9795	14	Aragonit; Kvarc
47.56	1.9120	6	Mg-kalcit; Kalcit
48.40	1.8808	9	Aragonit; Kalcit
49.09	1.8559	6	Aragonit; Mg-kalcit
50.14	1.8193	9	Aragonit; Kvarc; Grafit
52.36	1.7475	6	Aragonit
53.90	1.7012	2	Halit; Aragonit; Grafit
56.45	1.6302	13	Halit; Aragonit; Kalcit
61.68	1.5026	3	Aragonit; Mg-kalcit; Kalcit

Prikaz ukupnog mineraloškog sastava **SP1 dno** s pripadajućim popisom pozicija pikova i intenziteta:



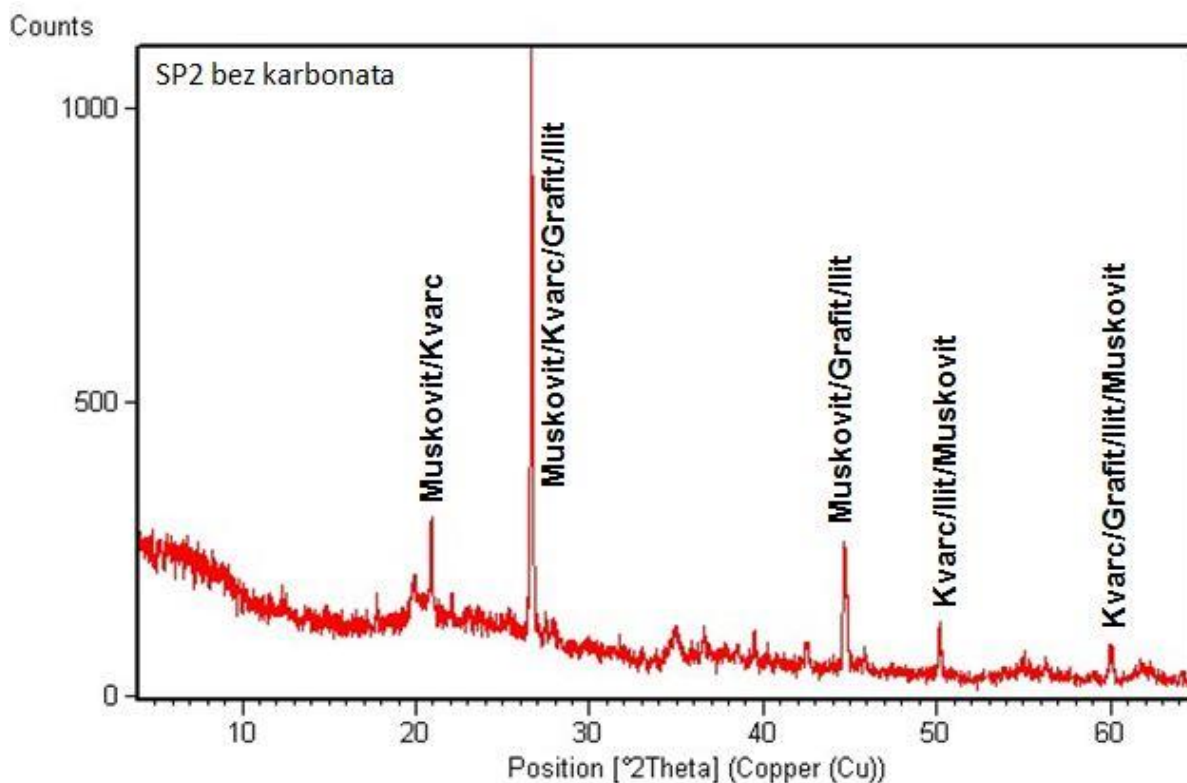
Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.72	10.1465	3	Muskovit
19.83	4.4766	7	Muskovit
20.89	4.2526	21	Kvarc; Muskovit
25.49	3.4951	2	Muskovit
26.65	3.3445	100	Kvarc; Muskovit
27.39	3.2563	5	Halit
27.93	3.1949	4	Muskovit
31.71	2.8219	35	Halit
35.01	2.5627	5	Muskovit
36.57	2.4572	4	Kvarc; Muskovit
38.47	2.3402	3	Muskovit
39.50	2.2813	4	Kvarc; Muskovit
40.32	2.2369	3	Kvarc; Muskovit
42.49	2.1276	4	Kvarc; Muskovit
44.63	2.0303	21	Muskovit
45.44	1.9960	18	Halit; Muskovit
50.14	1.8196	9	Kvarc; Muskovit
54.85	1.6738	4	Kvarc; Muskovit
56.43	1.6306	4	Halit; Muskovit
59.96	1.5415	9	Kvarc; Muskovit
61.65	1.5033	2	Muskovit

Prikaz ukupnog mineraloškog sastava SP1 bez karbonata s pripadajućim popisom pozicija pikova i intenziteta:



Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
12.36	7.1627	3	-
19.87	4.4683	7	Muskovit
20.90	4.2508	23	Kvarc; Muskovit
24.22	3.6746	6	Grafit
26.67	3.3428	100	Kvarc; Grafit; Muskovit
27.88	3.2002	4	Muskovit
29.87	2.9909	2	Muskovit
31.30	2.8580	2	Muskovit
35.01	2.5631	6	Muskovit
36.59	2.4557	6	Kvarc; Muskovit
39.48	2.2826	6	Kvarc
42.49	2.1275	6	Kvarc; Muskovit
44.65	2.0294	19	Grafit; Muskovit
45.81	1.9807	5	Kvarc; Muskovit
49.10	1.8555	2	Muskovit
49.17	1.8529	2	-
50.15	1.8191	10	Kvarc; Muskovit
50.96	1.7906	9	Grafit; Muskovit
51.10	1.7905	5	-
54.94	1.6700	3	Kvarc; Grafit; Muskovit
59.98	1.5411	8	Kvarc; Grafit; Muskovit
61.83	1.4993	2	Muskovit
64.15	1.4505	1	Kvarc; Muskovit

Prikaz ukupnog mineraloškog sastava SP2 bez karbonata s pripadajućim popisom pozicija pikova i intenziteta:



Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
19.84	4.4752	7	Ilit; Muskovit
20.89	4.2521	18	Kvarc; Muskovit
26.67	3.3424	100	Kvarc; Grafit; Ilit; Muskovit
27.73	3.2166	2	Muskovit
34.98	2.5651	5	Ilit; Muskovit
39.48	2.2824	5	Kvarc
42.46	2.1289	4	Kvarc; Grafit; Muskovit
44.67	2.0289	18	Grafit; Ilit; Muskovit
50.15	1.8191	10	Kvarc; Ilit; Muskovit
55.03	1.6687	2	Kvarc; Grafit; Ilit; Muskovit
59.95	1.5431	5	Kvarc; Grafit; Ilit; Muskovit
62.04	1.4947	2	Ilit; Muskovit